

高等学校教材



危险废物管理

◆ 钱光人 主 编
◆ 钟声浩 张晓岚 副主编

Chemical Industry Press



化学工业出版社
教材出版中心

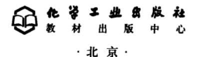


ISBN 7-5025-5622-2/G·1462 定价：25.00元

高 等 学 校 教 材

危险废物管理

钱光人 主编
钟声浩 张晓岚 副主编



·北京·

（京）新登字 039 号

图书在版编目（CIP）数据

危险废物管理/钱光人主编．—北京：化学工业出版社，2004
高等学校教材
ISBN 7-5025-5622-2

Ⅰ．危…　Ⅱ．钱…　Ⅲ．危险物品管理-废物处理-高等学校-教材　Ⅳ．X7

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2004）第 046709 号

高等学校教材
危险废物管理
钱光人　主编
钟声浩　张晓岚　副主编
责任编辑：何　丽
文字编辑：刘莉珺
责任校对：陈　静　李　军
封面设计：潘　峰
*
化学工业出版社
教材出版中心
出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号　邮政编码 100029）
发行电话：(010)64982530
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京红光印刷厂印装
开本 787mm×1092mm　1/16　印张 14¾　字数 352 千字
2004 年 7 月第 1 版　2004 年 7 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-5622-2/G・1462
定　价：25.00 元

前　言

危险废物是指具有各种毒性、腐蚀性、化学反应性、传染性、爆炸性等危险特性的废弃物质。我国危险废物分 47 大类、600 多种，种类多、成分复杂。目前，我国每年约有 300 万吨危险废物临时贮存在各产生单位，占用了大量的土地资源。从 1996 年到 2002 年，全国累计贮存的危险废物量为 2633.9 万吨，污染隐患大，曾产生了多起严重污染事故。危险废物中的有毒有害物质对生态环境和人体健康的危害具有长期性、潜伏性和难逆转性。国际社会早在 20 世纪 90 年代就制定了《巴塞尔公约》，并且每年召开成员国大会，推动危险废物的管理和处置。发达国家在 20 世纪八九十年代已经对常见性危险废物进行了严格的鉴别和安全处置，现在正致力于具有更长期潜在危险的危险废物即持久性有机污染物的处理。

危险废物管理是固体废物管理的重要分支，它已成为《中国 21 世纪议程》国家科技发展的重点之一。国外在危险废物管理方面已有较为成功的经验，而我国对危险废物的管理尚处于起步阶段。国内现有的固体废物管理类教材、专著大多集中于论述城市生活垃圾和与一般工业废物的处理与处置，而缺乏对危险废物从源头产生控制到处理、处置全过程管理的系统详尽介绍。因此，紧密结合学科发展前沿、国内外最新动态与编者多年的研究心得，编写一部适用于环境工程专业人士的关于危险废物管理的著作对于推进我国危险废物管理事业的发展有一定的现实意义。希望本书的出版对从事危险废物污染防治的管理人员、技术人员和研究人员有所裨益。

本书的特色在于根据物理、化学、生物学、毒理学、工程学和管理学基础理论，以危险废物的减量化、无害化和资源化为原则，系统全面地阐述了危险废物处理处置的相关理论与工程实例。全书共十五章，内容分为四个主要部分。在内容的安排上，侧重于介绍危险废物的基本概念、危险废物毒理学基础以及风险评价、生命周期评价理论的应用；以国内外相关法律、法规和标准为依据，重点阐述了危险废物收运贮存管理的基本原则、危险废物处理处置的基本原理和运营要求。其中危险废物的处理处置方法包括物理化学处理、生物处理、焚烧处理、稳定固化处理、安全填埋处置和污染修复等过程，这些是环境污染控制亟待探讨和解决的问题。

本书以“危险废物全过程管理”的理念为主线，力图阐明当前国际危险废物管理的通行技术、管理法规和范例以及中国在此方面的现状与差距和可借鉴的技术和管理措施。

书中所引用的国内外大量文献资料已尽可能列出，但由于参考文献数目的限制，加上作者撰写时出现的疏忽，某些文献可能被遗漏，请有关原作者谅解。在编写过程中，引用了一些参考文献中的图、表和数据，在此向相关作者表示感谢。

全书由上海大学的钱光人担任主编，上海危险废物处置中心钟声浩和上海大学的张晓岚担任副主编。参加编写的人员有钱光人、李传华、周吉峙（第一章），张晓岚（第二章至第六章），朱萍、程翔、钟声浩（第七章至第八章）、陈炜、陈丹（第九章），余丽佳、钱光人、陈丹（第十章），周吉峙、张后虎、钱光人（第十一章），董世翔、曹亚丽、钱光人

（第十二章），夏方远、曹亚丽、钟声浩（第十三章），周吉峙、钱光人（第十四章），陈丹、余丽佳、钱光人（第十五章）。此外，洪瑞金、施瑾、吕依斌等同志也提供了帮助，在此表示谢意！

由于时间短及编者水平有限，书中的谬误和遗漏之处在所难免，恳请读者对本书不足之处惠予赐教，编者将不胜感激。

编　者

2004年4月于上海大学

内 容 提 要

本书根据物理、化学、生物学、毒理学、工程学和管理学基础理论，以危险废物的减量化、无害化和资源化为原则，系统全面地阐述了危险废物处理处置的相关理论，并辅以工程实例加以讲解。全书共十五章，内容分为四个主要部分。在内容的安排上，侧重于介绍危险废物的基本概念、危险废物毒理学基础以及风险评价、生命周期评价理论的应用；以国内外相关法律、法规和标准为依据，重点阐述了危险废物收运贮存管理的基本原则、危险废物处理处置的基本原理和运营要求。其中危险废物的处理处置方法包括物理化学处理、生物处理、焚烧处理、稳定固化处理、安全填埋处置和污染修复等过程。

本书以“危险废物全过程管理”的理念为主线，阐明当前国际上危险废物管理的通行技术、管理法规和范例以及中国在此方面的现状与差距及可借鉴的技术和管理措施。

本书可作为环境科学、环境管理及相关专业大专院校教学用书，也可供从事危险废物污染防治的管理人员、技术人员和研究人员参考。

目　　录

第一篇 基 础 篇

第二篇 危险废物的收运管理

第三篇　危险废物的处理与处置

第四篇 受损场地的生物修复

第一篇　基　础　篇



第一章　危险废物概述

20世纪是人类历史上工业和经济增长最为快速的一个世纪，出现了许多新发现、新产品和新技术，如尼龙和涤纶、PVC和聚氯乙烯塑料、新杀虫剂和农药、新药品、新洗涤剂和涂料等。这些产品和技术的发展大大推动了包括化工在内的许多产业的进步，人类的生活水平也得到了显著的提高。但同时，这些新产品的生产和消费后所产生的危险废物也在进一步恶化人类的健康和环境。

目前全世界危险废物每年的产生量约为400Mt以上，并有逐渐上升的趋势，其主要来源于发达的工业国家。美国每年的产生量为150～250Mt，欧盟为25～35Mt，日本为24Mt，加拿大为8Mt。中国2002年统计仅工业危险废物产量就达到10Mt，而放射性废物产量为1.1Mt。由于各国家经济发展的不平衡，发达国家每年有大量的危险废物被转移到发展中国家，对发展中国家的环境和人民健康造成严重破坏。危险废物已经成为了一个被广泛关注的全球性的环境问题。

对危险废物的认识上世界各国存在着很大的差异。为了更有效地解决危险废物问题有必要对它有一个全面深入的认识。因此本章将主要讨论危险废物的定义、来源、特性、分类、鉴别，以及各国危险废物的法律体系。

第一节　危险废物的性质

为了充分对危险废物进行合适的处理与处置，就必须对它进行鉴别。鉴别危险废物的出发点就是要对其性质，包括定义、来源、特性等进行研究。

一、危险废物的定义

几乎所有国家和国际条约有关危险废物的法规所碰到的第一个问题都是对危险废物定义的问题，这涉及到废物控制法规的适应范围及如何与其他废物控制法规相衔接。

危险废物的来源范围很广，从企业、小作坊、非常小的生产单位到运输系统、医院、实验室、公共建筑、军事单位甚至家庭都可以产生危险废物。危险废物的危害性质具有多样性，如毒性、爆炸性、易燃性、腐蚀性等；同时，危险废物的危害不仅具有长期性和潜伏性，而且不同特性的危险废物对人类和环境所造成的危害程度也有差异；这样，要对众多种类和特性的危险废物给出一个合适的定义，显然是有一定困难的。

通常，危险废物是指对人类、动植物和环境的现在和将来会构成一定危害的，没有特殊的预防措施不能进行处理或处置的废弃物。这个定义是对危险废物的总体概括。

要对危险废物进行深入的研究就必须首先对危险废物要有一个更为细致的定义。目前，世界上危险废物定义方法主要有三类：一般定义、排他定义和包含性定义。其中包含性定义相对较为完整和全面。包含性定义是通过建立一个包含性的名录来定义危险废物，即只要该

废物属于名录中列出的废物，或表现出规定的任何一种危险特性，就被判定为危险废物，这种定义方法已被认为是危险废物鉴别的有效方法。

二、危险废物的来源

危险废物的来源是影响管理和处理、处置的重要因素。危险废物的来源主要为石油化学工业、化学工业、钢铁工业、有色金属冶金工业等行业。参见表 1-1。

表 1-1　危险废物的主要来源

废物产生行业	可能产生的废物类别
机械加工及电镀	废矿物油、废乳化油、废油漆、表面处理废物、含铜废物、含锌废物、含铅废物、含汞废物、无机氰化废物、废碱、石棉废物、含镍废物等
金属冶炼、铸造及热处理	含氰热处理废物、废矿物油、废乳化液、含铜废物、含锌废物、含镉废物、含锑废物、含铅废物、含汞废物、含铊废物、废碱、废酸、石棉废物、含镍废物、含钡废物等
塑料、橡胶、树脂油脂化学产生及加工	废乳化液、精(蒸)馏残渣、有机树脂类废物、新化学品废物、感光材料废物、焚烧处理残渣、含酸类废物、含醚废物、废卤化有机溶剂、废有机溶剂、含有机卤化物废物、含重金属废物、废油漆等
建材生产及建材使用	含木材防腐剂废物、废矿物油、废乳化液、废油漆、有机树脂类废物、废碱、废酸、石棉废物等
印刷纸浆生产及纸加工	废油漆、废乳化液、废碱、废酸、废卤化有机溶剂、废非卤化有机溶剂、含重金属的废涂液等
纺织印染及皮革加工	废油漆、废乳化液、含铬废物、废碱、废酸、废卤化有机溶剂、废非卤化有机溶剂等
化工原料及石油产品生产	含木材防腐剂废物、含有机溶剂废物、废矿物油、废乳化液、含多氯联苯废物、精(蒸)馏残渣、有机树脂类废物、废油漆、易爆性废物、感光材料废物、含铍废物、含铬废物、含铜废物、含锌废物、含砷废物、含硒废物、含锑废物、含铅废物、含汞废物、含铊废物、无机铅化物废物、无机氰化物废物、废碱、废酸、石棉废物、有机磷化物、含醚类废物、废卤化有机溶剂、废有机溶剂、含有多氯苯并呋喃类废物、多氯联苯并二噁英类废物、有机卤化物废物、含镍废物、含钡废物等
电力、煤气厂、自来水及废水处理	废乳化液、含多氯联苯废物、精(蒸)馏残渣、废油漆、焚烧处理残渣等
医药及农药生产	医药废物、废药品、农药及除草剂废物、废乳化液、精(蒸)馏残渣、新化学品废物、废碱、废酸、有机磷化物、有机氰化物废物、含酚废物、含醚类废物、废卤化有机溶剂、废有机溶剂、含有机卤化物废物等
食品及饮料制造生产容器清洗	废碱、废酸、废非卤化溶剂等
制鞋行业的黏合剂涂敷	废易燃黏合剂
印刷、出版及相关工业定影、显影、设备清洗、制版等工艺	废碱、废酸、含汞废液、含铬废物/液、含铜废液、废卤化溶剂、废非卤化溶剂、易燃油墨废物等
化工及化学制造	废碱、废酸、废卤化溶剂、废非卤化溶剂、含农药废物、重金属废物、含氰废物、含重金属催化剂、含重金属废物、蒸馏残渣、石棉废物等
石油及煤产品制造	废卤化溶剂、废非卤化溶剂等
玻璃及玻璃制品生产	废矿物油、废卤化溶剂、废非卤化溶剂、废酸、重金属废液、废油漆等
钢铁生产与加工	含重金属废物、废碱、废酸、废矿物油、含锌废液等
有色金属生产与加工	含重金属废物、废碱、废酸、废矿物油、含锌废液、含铬废液、废卤化溶剂、废非卤化溶剂等

废物产生行业	可能产生的废物类别
金属制品制造	废碱、废酸、含氰废液、废卤化溶剂、废非卤化溶剂、废矿物油、废油漆、易燃废物、含铬废液、含重金属废物/液等
办公及家用机械和电子设备制造、电子及通讯设备制造	废碱、废酸、废卤化溶剂、废非卤化溶剂、废矿物油、含重金属废液、含氰废液、易燃有机物等
机械、设备、仪器、运输工具、器材、用品、产品及零件制造	废碱、废酸、废卤化溶剂、废非卤化溶剂、废矿物油、含重金属废液、含氰废液、易燃有机物、石棉废物、废催化剂等
运输部门作业及车辆保养修理	废易燃有机物、废油漆、废卤化溶剂、废非卤化溶剂、废矿物油、含多氯联苯废物、废酸、含重金属的废电池等
医疗部门	医院废物、医药废物、废药品等
实验室、商业和贸易部门、服务行业	废碱、废酸、废卤化溶剂、废非卤化溶剂、废矿物油、含重金属废物/液、废油漆等，损坏、过期、不合格、废弃及无机的化学品等
废物处理工艺	废碱、废酸、废卤化溶剂、废非卤化溶剂、废矿物油、含重金属废物/液、含有机卤化物废物、废油漆、有机树脂类废物等

三、危险废物的特性

危险废物的特性主要指它具有的危害特性，即废物所表现出来的对人可能造成致病性或致命性的，或对环境造成生态危害的性质。通常，这些性质包括易燃性、腐蚀性、反应性、毒害性。

1. 易燃性

易燃性是指易于着火和维持燃烧的性质。但是像木材和纸等废物不属于易燃性危险废物。只有废物具有以下特性之一，才称其为易燃性危险废物。

① 酒精含量低于24%（体积分数）的液体，或闪点低于60℃。

② 在标准温度和压力下，通过摩擦、吸收水分或自发性化学变化引起着火的非液体，着火后会剧烈地持续燃烧，造成危害。

③ 易燃的压缩气体。

④ 氧化剂。

2. 腐蚀性

腐蚀性是指易于腐蚀或溶解组织、金属等物质，且具有酸或碱性的性质。当废物具有以下特性之一，则称其为腐蚀性危险废物。

① 其水溶液的pH值小于2或大于12.5。

② 在55℃下，其溶液每年腐蚀钢的速率大于6035mm。

3. 反应性

反应性是指易于发生爆炸或剧烈反应，或反应时会挥发有毒的气体或烟雾的性质。废物具有以下特性之一，则称其为反应性危险废物。

① 通常不稳定，随时可能发生激烈变化。

② 与水发生激烈反应。

③ 与水混合后有爆炸的可能。

④ 与水混合后会产生大量的有毒气体、蒸气或烟，对人体健康或环境构成危害。

⑤ 含氰化物或硫化物的废物，当其pH值介于2～12.5之间时，会产生危害人体健康或对环境有危害性的毒性气体、蒸气或烟。

⑥ 遇到能与之发生强烈反应的物质或密闭加热时，可能引发或发生爆炸反应。

⑦ 标准温度压力下，可能引发或发生爆炸或分解反应。

⑧ 运输部门法规中禁止的爆炸物。

4. 毒害性

毒害性是指废物产生可以污染地下水等饮用水水源的有害物质的性质。美国 EPA 规定了废物中各种污染物的极限浓度（见表 1-2）。如果废物中任意一种污染物的实测浓度高于表 1-2 中规定的浓度则该废物被认定具有毒性。

表 1-2 毒性特征组分及其规定水平值

危险废物编号①	组 分	规定水平/(mg/L)	危险废物编号①	组 分	规定水平/(mg/L)
D004	砷	5.0	D032	六氯苯	0.13③
D005	钡	100.0	D033	六氯-1,3-丁二烯	0.5
D018	苯	0.5	D034	六氯乙烷	3.0
D006	镉	1.0	D008	铅	5.0
D019	四氯化碳	0.5	D013	高丙体六六六	0.4
D020	氯丹	0.03	D009	汞	0.2
D021	氯化苯	100.0	D014	甲氧基 DDT	10.0
D022	氯仿	6.0	D035	甲基乙基酮	200.0
D007	铬	5.0	D036	硝基苯	2.0
D023	邻-甲酚	200.0②	D037	五氯酚	100.0
D024	间-甲酚	200.0②	D038	吡啶	5.0③
D025	对-甲酚	200.0②	D010	硒	1.0
D026	甲酚	200.0②	D011	银	5.0
D016	2,4-D	10.0	D039	四氯乙烯	0.7
D027	1,4-二氯苯	7.5	D015	毒杀酚	0.5
D028	1,2-二氯乙烷	0.5	D040	三氯乙烯	0.5
D029	1,1-二氯乙烯	0.7	D041	2,4,5-三氯酚	400.0
D030	2,4-二硝基甲苯	0.13③	D042	2,4,6-三氯酚	2.0
D012	氯甲桥萘	0.008	D017	2,4,5-TP	1.0
D031	七氯	0.008	D043	氯乙烯	0.2

① 危险废物编码。

② 如果不能区分邻间和对甲酚的浓度，则用总甲酚 D026 浓度。总甲酚的规定水平为 200mg/L。

③ 定量限制大于计算的规定水平值，因此定量限制成为规定水平值。

第二节 危险废物的分类

一、目录式分类

目录式分类是根据经验和实验分析鉴定的结果，将危险废物的品名列成一览表，用以表明某种废物是否属于危险废物，再由国家管理部门以立法形式予以公布。由于国情的不同每个国家的名录分类的依据有所差异。

1. 中国的危险废物名录

中国是《巴塞尔公约》的第一批缔约国，几乎参与了《巴塞尔公约》的全部起草过程，并且在 1990 年就批准了该公约。

中国的《国家危险废物名录》（见附录一）依据《巴塞尔公约》将危险废物分为 47 个类

别，编号是从 HW01 到 HW47，主要是根据废物的成分和来源、特性来进行分类的。HW10、HW21、HW22、HW23、HW24、HW25、HW26、HW27、HW28、HW29、HW33、HW41 等都属于按所含有毒成分来进行分类的。从来源看，医药方面就包含三个类别：医院临床废物（HW01）、医药废物（HW02）和废药物、药品（HW03），按来源分的还有农药废物（HW04）、表面处理废物（HW17）等。

2. 美国 EPA 危险废物名录

美国 EPA 判断废物是否可以列入名录的依据有以下四条。

① 废物包含有毒性的化学物质，如果管理不当将危害人的健康和环境。

② 废物含有急性毒性的化学物质，即使含量很低这种物质对人和环境也是致命的。

③ 废物表现出以下任何一种废物特性：易燃性、腐蚀性、反应性、有毒性。

④ 废物在由国会制定的相关法律中被定义或规定是危险废物。

凡是符合上述四条中任何一条的废物都被列入危险废物名录。由此产生的危险废物名录被分成五种危险废物类型。每一种危险废物都有一个 EPA 危险废物编号（hazardous waste number），通常称危险废物编码（hazardous waste code）。五种危险废物中的每一类都带有 EPA 指定的前缀字母，作为识别之用。五种类型的危险废物如下：

① 非特定来源的特定废物，包括卤代溶剂、非卤代溶剂、木材保护剂废物、含二噁英类废物、电镀污泥、电镀槽的氰化物溶液等，共有 28 种，这些废物的代码首字母为 F。

② 特定来源的特定废物，来自于 17 个工业行业，如有机化学加工、无机化学加工、杀虫剂制造、石油提炼、钢铁制造、爆炸物制造等。包括残留在烘箱的氧化铬绿涂料、制氯工业泥浆等，本类危险废物共有 111 种，这些废物的代码首字母为 K。

③ 被确定为急性危险废物的商业化学产品或中间产物、半成品、残留物等，包括氰化钾、氰化银、毒杀酚、氧化砷等，共有 203 种，这些废物的代码首字母为 P。

④ 被确定为危险废物的商业化学产品或中间产物、半成品、残留物等，包括二甲苯、DDT、四氯化碳，共有 405 种，这些废物的代码首字母为 U。

⑤ 特征废物，即具有易燃物、腐蚀性、反应性、毒性等性质的废物。这些废物的代码首字母为 D。

为了较好地在名录中反映出危险废物的判据，EPA 采用不同的字母代号来表示危险废物所表现出的危险特性，如有毒废物（T）、急性危险废物（H）、易燃废物（I）、腐蚀性废物（C）、反应性废物（R）。

3.《欧盟废物目录》和《危险废物名录》

《欧盟废物目录》和《危险废物名录》的建立代表了欧洲的废物产生和管理以及整个欧洲范围内固体废物分类的重要进步。《欧盟废物目录》（EWC）由欧盟委员会在 1993 年 12 月建立的，它包括 645 种废物种类。《危险废物名录》（HWL）是紧接在决策委员会后于 1994 年 12 月建立的。《危险废物名录》是《欧盟废物目录》的一个子集（见附录二），是由 EWC 中的 645 种废物中的 236 种废物组成的。

根据各成员国的实践经验，欧盟对《欧盟废物目录》和《危险废物名录》进行了若干次的修改。目前，《欧盟废物目录》包含 849 类废物，其中有 404 种为危险废物。

总的来说，《欧盟废物目录》和《危险废物名录》是以能源和工艺为基础的废物清单，《欧盟废物目录》有三个等级。

① 最高等级包括 20 类，主要描述来源和产生废物的部门。

② 20个主群组中的每一个群含有几个子群，主要描述产生废物的工艺。

③ 每个子群有几个危险废物代码，主要描述废物中的物质。《危险废物名录》就属于这个等级。

二、按特性分类

1.《巴塞尔公约》的危险废物分类

《巴塞尔公约》根据危险废物的有害特性将危险废物特性的等级分为：H1为爆炸物；H3为易燃液体；H4.1为易燃固体；H4.2为易于自燃的物质和废物；H4.3为同水接触后产生易燃气体的物质或废物；H5.1为本身不一定可燃，但通常可因产生氧气而引起或助长其他物质燃烧的物质；H5.2为有机过氧化物；H6.1为毒性（急性）；H6.2为传染性物质；H8为腐蚀性物质；H10为同空气或水接触后释放有毒气体；H11为毒性（延迟或慢性）；H12为生态毒性；H13为经处置后能以任何方式产生具有上列任何特性的另一种物质，如渗漏液。

2. 中国的危险废物按特性分类

中国危险废物按照危险特性可以大体分为易燃性废物、腐蚀性废物、反应性废物。见表1-3。

表1-3 中国部分危险废物按特性分类及来源

危险特性	废物名称	废物来源
易燃性废物	废卤化溶剂	回收这些溶剂的蒸馏釜底物，废弃的工业化学产品、不合格产品、容器残留和泄漏残留物
腐蚀性废物	废酸	冷轧带钢、糠醛生产过程、炼焦工艺、酸洗过程、集成电路处理过程电解工艺、半导体部件制造过程、印刷制版过程、热处理、轴承生产过程等
	废碱	原油裂解、集成电路热处理、轴承生产过程、碱洗过程、中温淬火、电镀过程等
	钠渣	制钠过程
	废铬酸	皮革鞣制
	废对苯二甲酸	涤纶树脂生产过程，苯酐制造过程
	电石渣	乙炔生产过程
	硼泥	制硼酸、硼砂工艺
	锰泥	制高锰酸钾工艺
	白泥	造纸厂
反应性废物	含氰电镀废液	电镀过程产生的含氰化物的电镀槽废液
	含氰电镀污泥	使用氰化物的电镀过程，由镀槽底部产生
	含氰清洗槽废液	使用氰化物的电镀过程起膜与清洗槽的废液
	含氰的油浴淬火槽的残渣	使用氰化物的金属热处理过程油浴淬火槽产生
	含氰清洗废液	金属热处理过程清洗盐浴锅产生
	含丙烯腈的塔底馏出物	丙烯腈生产中废水汽提塔的底部流出物
	含乙腈的塔底馏出物	丙烯腈生产中乙腈塔的底部流出物
	离心和蒸馏残渣	甲苯二异氰酸盐生产过程产生的离子和蒸馏残渣
	废水处理污泥	制造和加工爆炸品产生的废水处理污泥
	废炭	含爆炸品的废水在处理时产生的废炭
	粉红水/红水	TNT(三硝基甲苯)操作生产的粉红水/红水
	含氰化物槽废液	矿石金属回收过程氰化物槽废液
	其他反应性废物	废弃的工业化学产品、不合格产品、容器残留物和泄漏残留物

三、按物理和化学性质分类

按物理和化学性质分类，可把危险废物分为无机危险废物、有机危险废物、油类危险废物、污泥危险废物等，见表 1-4。

表 1-4　按物理和化学性质分类的危险废物

分　类　名	废　　物　　名
无机危险废物	酸、碱、重金属、氰化物、电镀废水
有机危险废物	杀虫剂、石油类的烷烃和芳香烃，卤代物的卤代烃、卤代脂肪酸、卤代芳香烃化合物和多环芳香烃化合物
油类危险废物	润滑油、液压传动装置的液体、受污染的燃料油
污泥危险废物	这类污染物主要来源于金属工艺、油漆、废水处理等方面

第三节　危险废物的鉴别

危险废物的鉴别是有效管理和处理处置危险废物的首要前提。目前世界各国的危险废物鉴别方法因其危险废物性质和国内立法的不同而存在差异。通常的鉴别方法有两种，一种是名录法，另一种是特性法。

一、中国的危险废物鉴别

与美国相似，中国的危险废物的鉴别是采用名录法和特性法相结合的方法。未知废物首先必须确定其是否属于《危险废物名录》中所列的种类。如果在名录之列，则必须根据《危险废物鉴别标准》来检测其危险特性，按照标准来判定具有哪类危险特性；如果不在名录之列，也必须按照《危险废物鉴别标准》来判定该类废物是否属于危险废物和相应的危险特性。

《危险废物鉴别标准》要求检测的危险废物特性为易燃性、腐蚀性、反应性、浸出毒性、急性毒性、传染疾病性、放射性。具体内容见后面的章节。

二、美国 EPA 规定的危险废物鉴别标准

美国 EPA 指出，危险废物的鉴别是《资源保护与回收法》（RCRA，resource conservation recovery act）法规中必须的步骤。它的过程可以概括成几点，即是否属于固体废物、是否可以从危险废物定义中排除、是否属于目录列出或具有危险废物特性的废物、是否符合特殊规则规定的废物。根据这四点，可以用图 1-1 来表示整个鉴别过程。

1. 是否属于固体废物

根据 RCRA 法规，危险废物必须首先是固体废物。如果可以确定废物不属于固体废物就可以肯定该废物不是危险废物。

固体废物并不是根据废物的物理形态来定义的。法规中定义的固体废物是符合①被丢弃的，②有与废物类似的性质的，③属于军用品的，④可回收的，这四点中任意一点的废物。

其中，被丢弃的可以理解为弃置或焚烧；有与废物类似的性质的是指具有对人类和环境

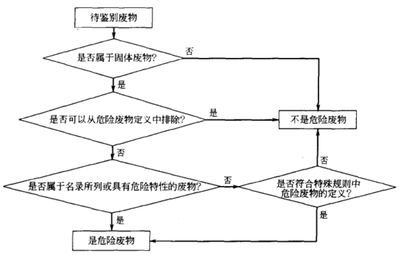


图 1-1 危险废物鉴别过程简图

产生危害的物质，如含有二噁英的物质；属于军用品的是指所有为美国国防部门或美国武装部门生产、使用的物质；可回收的是指可被使用或再用于某种目的的物质。鉴别过程参见图 1-2。

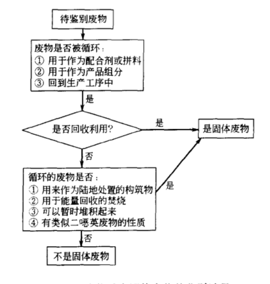


图 1-2 回收物质中固体废物的鉴别过程

2. 是否可以从危险废物定义中排除

需要指出的是，并不是所有具有危险特性的物质都必须归类为危险废物，并按美国 EPA 相应的危险废物管理条例对其进行跟踪管理。尽管有些废物可能排放有害物质，但是对于这些废物按危险废物的管理条例进行收集、运输、处理或处置可能不切实际或难度很大。例如，家庭废物中的废溶剂、废杀虫剂和废旧含汞电池等，明显具有危害性，如把这类废物列为危险废物，会因为这类废物的量大、混合程度高、不易处理而带来许多问题。为了避免这样的情况出现而使危险废物鉴别产生歧异，RCRA 的危险废物法规规定了下列废物

可以不属于危险废物。见表 1-5。

表 1-5　不属于危险废物的各种废物

非危险废物产生源	非 危 险 废 物 名 称
工业生产和废物处理阶段	城市污泥及其混合物、排放的工业废水、农业回灌水、放射性废物、矿场废物、黑液、废硫酸、密闭循环设备中的循环物、废的木材保护剂、炭焚烧后产生的废物、回收炉的液态纸浆、含油的有害二手材料、高温金属回收设备处理 K061 剩余的浮渣、石油化工的再生油、炼油工艺中的废碱溶剂、生活有害垃圾、用作土壤肥料的农业废物、湿式除尘器污泥、原油天然气或地热能生产中产生的废物、含 Cr^{3+} 的废物、水泥窑生产的粉尘废物、用砷处理过的木材、被石油污染的介质、使用过的氯氟烃制冷剂、用于油过滤器的非镀铅板、油精炼蒸馏底部的产物
废物运输和贮存阶段	在原料、产品贮存和生产阶段中，仍然在水池、管道、运输车辆和装载容器内的危险物质
实验室	危险废物特性鉴别试验中使用过的废样品，研究废物处理的实验中的废样品

3. 是否属于目录列出或具有危险废物特性的废物

对环境和人类有害的废物并不都已在名录中列出，EPA 规定：任何废物必须测定其危险废物特性；如果不在名录之列的废物却表现出危险废物特性就可以被判定为危险废物。

4. 特殊规则

虽然 RCRA 法规规定了鉴别危险废物的方法，但是仍然会有某些废物经过处理后（如大量稀释）逃避法律的管制或被污染的物质无法根据法规来鉴别是否属于危险废物。为避免这类情况的出现，EPA 规定了若干法规以完善鉴别方法。这些法规包括混合规则、起源法规、“包含”政策。

（1）混合规则　混合法规（见图 1-3）是为了使非危险废物与危险废物的混合物对人类和环境的危害降到最小，并防止通过大量稀释危险废物而逃避法规管制的行为的发生而制定的。

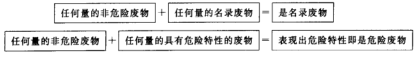


图 1-3　混合规则

混合规则规定：

EPA 名录中列出的废物同其他固体废物的混合物属于危险废物。即使很少量的名录废物被混合在很大量的非危险废物中，所形成的混合物同样属于危险废物。

含有危险特性废物的混合物，如果该混合物表现出 EPA 规定的四种危险特性中的任意一种危险特性，就判定其属于危险废物。

（2）起源法规　起源法规规定：

① 贮存、处理或处置危险废物（包括污泥、灰分、空气污染控制设备的灰尘、渗滤液）产生的任何固体废物都属于危险废物；

② 危险特性废物处理处置过程产生的残渣如表现出危险特性也属于危险废物；

③ 若残渣是回收用来制造新产品或被用来回收具有经济价值的物质，此残渣不属于危险废物。

从起源法规和混合法规可以自然导出“废物编码通用原则”。该原则说明起源于危险废物或危险废物与非危险废物混合物的固体废物，与原始废物有相同的废物编码。

（3）“包含”政策　有些情况下，当危险废物进入了土壤或污染了设备、建筑或其他器具时，这些受污染的土壤和物质会因为不符合混合规则和起源法规的要求而避开 RCRA 法规的管制。为此，RCRA 规定，凡是出现这些情况，受污染的物质同样应当被作为危险废物。只有当受污染的物质不再表现出危险特性或被认为不再对人类和环境产生威胁时，才可以不作为危险废物处理。

第四节　危险废物的法规体系和发展方向

一、危险废物法规体系

1. 中国的危险废物法规

《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》是 1995 年颁布生效的，涉及危险废物的内容主要有：①危险废物的定义，它规定危险废物是指列入国家危险废物名录或者根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定的具有危险特性的废物，危险废物的危险特性主要是指毒害性、易燃性、腐蚀性、反应性、传染疾病性、放射性等；②危险废物污染防治的特别规定，共 17 条；③危险废物管理的相应制度如危险废物名录和鉴别制度、识别标志制度、申报登记制度、行政代执行制度、危险废物污染防治经营活动许可证制度、转移联单制度、分类控制制度、意外事故应急计划和措施制度等。

2000 年中国又发布了危险废物转移联单管理办法，并陆续出台了相关的标准、技术政策，如危险废物焚烧污染控制标准（GB 18484—2001）、危险废物贮存污染控制标准（GB 18596—2001）、危险废物填埋污染控制标准（GB 18598—2001）、危险废物污染防治技术政策等。

2. 美国的危险废物法规

美国是危险废物生产大国，也是危险废物泄漏多的发达国家之一，据报道，已有一千多个危险废物处理场发生过严重危害事故。面对严峻的现实，美国加强了危险废物的立法管理。

联邦法律中，除《国家环境政策法》（NEPA）、《资源保护与回收法》（RCRA）、《综合环境反应、补偿和责任法》（CERCLA）等国会立法外，EPA 还制定了上百个关于固体废物、危险废物的收集、贮存、分离、运输、处理、处置、回收利用的条例、规则、规范、标准、指南等。这些法律法规相应规定了若干法律制度如申报登记、危险废物名录和鉴别、运输货单、处理贮存处置设施许可证（临时和正式）制度等。

美国 1976 年颁布的《资源保护与回收法》（RCRA）以及于 1984 年修改的《危险固体废物修正法》（HSWA）是用于规范和管理危险废物的产生和处置的。此外，联邦环保局（EPA）的《危险废物特别条例》还定义了具有危险特性的危险废物。

1980 年制订的《综合环境反应、补偿和责任法》（CERCLA），通常称为“超级基金”，该法案给出了向环境排放危险性物质应负的责任、补偿、清理、紧急应变以及清理已停止使用的危险废物处置场等规定。CERCLA 最主要的特征是授权联邦政府直接采用行动移出危险废物处置场中的危险性物质，协助清理意外泄漏事故，包括授权进行调查、试验和监测，还包括授权执行修复计划以去除地下水中的污染物。

国家紧急计划（NCP）建立了 EPA 如何行使职权及使用经费的法规，为对危险废物场

址采取行动提供了详细的指导原则，包括进行初步评估以确定是否存在紧急或迫切的威胁，采取紧急应变行动，建立对场址进行危害等级排序的方法，确定未来采取行动的优先名单。1986年美国又制定了《超基金修正与再授权法》（SARA，1991年在国会通过），经总统签署正式生效。它肯定和加强了CERCLA中的许多条款和概念。它明确指出，通过焚烧、化学处理的方式使废物无害化，虽然不是必需的，但应优先选择，它比将废物运输到另一处置场或现场进行简单的包容处理要好；清理程度要符合适用或相关技术导则的要求；应考虑对自然资源损害的要求，特别使场地外的自然资源。除了设立了85亿美元的清理基金外，"超级基金"对危险废物泄漏治理费用由谁承担作了具体的规定。

3.《巴塞尔公约》

1989年3月，117个国家和34个国际组织参加的瑞士巴塞尔大会通过了《控制危险废物越境转移及其处置巴塞尔公约》，并于1992年5月5日生效。截止2000年4月已有141个国家及欧盟成为其成员国。

公约的目的是尽量减少危险废物的数量、危险度，尽可能从源头上减少有毒废物的产生同时减少危险废物的转移。作为第一个禁止危险废物越境转移的全球性公约，《巴塞尔公约》具有重大意义，是国际环境立法的一大进展，尽管公约还没有对废物越境转移问题提出最完善的解决方法，但毕竟在这一领域建立了一个从无到有的里程碑，并设置了一些行之有效的制度。在制定公约时，要求"要考虑到发展中国家管理废物的能力"，在国际合作中"要考虑到发展中国家的需要"。公约还禁止保留或例外，并设定了行之有效的争端解决程序从而建立起了一个有效控制危险废物越境转移的法律体系，这与以往同类国际立法相比，更具严密性、有效性、可操作性，无疑是该领域的巨大进步。

二、危险废物管理法规的发展方向

1. 中国的危险废物管理法规发展方向

针对我国危险废物产生量大、处置落后、管理薄弱、危害严重的特点，遵照国务院要求以及国家发展和改革委员会的安排，依据《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》和《危险化学品管理条例》，国家2003年制定并通过了《全国危险废物处置规划》。目的是通过本规划，引导和加快全国危险废物处置设施建设，并带动建立危险废物收集、处置和监督管理体系。

《全国危险废物处置规划》为我国在未来一段时间内对危险废物的处置提出了要求：①推进危险废物源头减量；②加强综合利用和就地处置；③建设危险废物集中处置工程；④提高放射性废物安全收贮能力。根据这一要求，未来我国危险废物的法规中不但要制定《危险废物重点控制企业名录》这样国家级的法规，更要使我国的危险废物法规朝严格控制和监督，明确责任的方向发展。

2. 美国的危险废物环境立法和法规的趋势

20世纪70年代是全新的联邦立法时代，涉及到了各种环境问题。这个步伐已经明显地慢了下来，这样可能会导致新的环境立法动议的严重危机或者说灾难减少了。在20世纪80年代，重点指向了更新现有立法以及更好地调整已有法规与执法政策。而到20世纪90年代则重点在平衡经济和环境费用以及污染预防上等方面。

新的立法对地下水资源的保护，在《清洁水法》中有提及，比RCRA要求的稍明晰一些，这将是将来立法的重点所在。地下供水占人类用水的很大比例，通常直接从自然界中提取并应用，除了软化之外很少进行其他处理。最近，众所周知的是地下水很容易因为填埋化学废物的渗漏而造成永久性污染，而在可承受的经济条件下使用传统的处理工艺很难去除水

中痕量有机污染物。按 RCRA 对地下水质的要求，必须大大提高处理技术和专业知识，来保证提供必要的保护和相应地采取正确行动的能力。

另一个关注有毒废物处置而产生的动议是考虑限制此类废物的填埋处置。少数地区已经启动了禁止某些可以用其他方式处理的废物的填埋处置程序。联邦政府的提议主要是通过补充 RCRA 来建立国家对某些废物填埋处置的限制。

还有一个重要的环境问题是关于现有湿地的保护和将来湿地的重建和恢复。未来立法的主要内容包括改变《清洁水法》的 404 条款，指定单一的领导性的联邦机构，指定各州可拥有根据批准的计划来规划和许可湿地保护的主要责任。除人工建设的水处理湿地以外，美国的湿地应该受《清洁水法》的保护，以使其免受污染破坏。

在其他方面，将不断地发展立法和法规以控制大气污染，例如全球变暖、臭氧层被破坏、酸雨和室内空气污染等。包括非点源（和雨水）的控制、有效利用水资源的管理实践等在内的水供应和水污染问题在未来将变得十分严峻。医药和携带有传染物质的废弃物是公众十分关心的新的固体和有害废物问题。

核废物管理常常引起争议和公众的激烈情绪，可能会对社会产生重大的环境和经济问题，因此有效管理核废物的法规将变得更加严格。

总体上说，美国的环境法规和环境保护的趋势可以归纳为以下几点。

① 联邦和非联邦作用的调整将增加州政府在环境法规中的执法和行政管理职能。

② 对经济和环境目标的平衡将使得在实现那些对经济有明显负面影响的环境目标时采取更缓和的形式。

③ 公众对环境保护和相关生命支持系统的支持将一直持续下去，特别是在发达国家。

④ 在美国，主要环境立法的中期调整将由立法主体进行。此中期调整将基于与环境要求有关的效益（环境保护和改善）与费用。

⑤ 在可能的范围内，法规将不再采用现在大多数情况下使用的命令-控制模式。原因是在自由市场经济下，命令-控制方法是低效的而且不能保护自愿选择。在技术上，未来的管理方法重点在于使用经济激励手段，例如排污许可交易或者排污收费。

⑥ 随着污染控制技术领域经验的不断增长，法规控制将改变“温室”型的控制技术，这些技术退化得十分厉害，会导致大量的污染物的产生，并导致了治理设备生命周期中高昂的运行和维护费用。取而代之的是更实际的排放标准和内在的经济激励机制，于是可以使用那些治理设备生命周期中产生更少的污染、费用上更合理的污染治理技术。

⑦ 更多的注意力将放在一些新概念上，如污染预防、工业生态系统和可持续发展。

⑧ 很多全球化问题，如酸雨、全球变暖、森林减少和生物多样性等将成为国际关注的焦点，从而引起国际间的合作。

⑨ 发展中国家的工业化和持续的人口增长将进一步使得环境质量恶化，尤其是发展中国家自身的环境质量会进一步恶化。

⑩ 就像在《国家环境政策法》的条款中所体现的一样，公众会一如既往大力支持将环境问题考虑到决策过程中去。

第二章　危险废物毒理学基础

危险废物的易燃性、腐蚀性、反应性、毒性等特性，不但污染空气、水体和土壤，而且还会以它们为媒介，通过各种渠道危害人类健康和生态环境。就短期而言，危险废物通过摄入、吸入、皮肤吸收而对人体产生损害或直接引起燃烧、爆炸等危险性事件；长期危害则包括重复接触导致的慢性中毒，致癌、致畸、致突变。美国的腊芙运河（LOVE CANAL）污染事件就是危险废物影响人类健康的典型案例。表 2-1 所列为危险废物对人体健康的危害情况。

表 2-1　危险废物对健康的危害

废物类型	危害神经系统	危害肠胃系统	危害神经病学系统	危害呼吸系统	损伤皮肤	死亡
农药废物	H		H	H		H
溴代甲烷			H			
卤代有机苯氧基除草剂						H
2,4-D	H					
有机磷农药	H			H	H	H
有机氯除草剂		H				
磷化铝		H				
多氯联苯					H	
氰化物废物	H	H	H			
锌、铜、硒、铬、镍		H	H	H		
砷		H		H	H	
有机铅化物	H	H	H			
汞	H	H	H			H
镉	H	H	H			H
卤化有机物				H		H
非卤化挥发有机物				H	H	

注：H 代表有毒。

用毒理学方法研究空气、土壤、水中存在的有毒有害物质，研究它们和它们的环境转化产物对生物有机体、尤其是对人体的损害作用及其机理，采取有效的预防和防治措施，这对保护人类健康、保护环境和生态平衡，使人类社会可持续地健康发展是非常重要的。

第一节　毒理学基本概念

一、毒理学和毒物

毒理学是研究外源性物质对生命机体有害效应的一门学科，而外源性物质是指从外界环

境进入生命机体而不是生命机体本身所具有的化合物。

进入机体的外源性物质，对正常的组织器官或生物过程产生不良影响的就叫毒物。毒物与非毒物的概念是相对的，世界上没有绝对有毒和绝对无毒的物质。砒霜剂量在小于0.005g时可作药物使用，而氧气的压力达到101.3kPa（1atm）时，健康人连续吸入12h就会出现恶心、耳鸣、抽搐等中毒现象，严重时也可导致死亡。

二、毒效应

毒物分子与靶器官之间相互作用所产生的一系列反应结果叫毒效应。毒物分子所作用的生物机体部位叫靶器官。剂量则是指给予机体或机体接触的外源性物质的数量。通常以单位体重接触的量mg/kg或机体生存环境中该外源性物质的浓度来表示。

剂量是决定外源性物质对机体造成损害作用的最主要因素。而毒性则是指毒物分子引起生命机体损害的相对能力。毒性较高的物质只需很少的量即可对机体造成很大的危害，毒性小的物质只有在较大剂量时才能体现出一定的危害作用。因此中毒剂量可以作为毒物毒性的一种衡量标准。

根据机体与毒物接触的时间、剂量及出现毒效应的快慢不同，毒性又可分为急性毒性和慢性毒性。急性毒性指机体接触某种毒物后较快出现不良反应，通常是短时间内接触大剂量而引起；而慢性毒性是指需要较长时间才出现的毒效应，是低剂量长期作用的结果。从环境污染的角度来看，几乎都是长时间、低剂量作用的结果，因此对慢性毒性的研究显得更为重要。

中国将工业有毒物质的毒性分为剧毒、高毒、中等毒、低毒和微毒五级（见表2-2）。美国环保局制定的急性毒性则分为剧毒、高毒、中等毒、低毒四级。

表2-2　中国工业毒物急性毒性分级

毒性分级	小鼠一次经口 LD_{50}/(mg/kg)	小鼠吸入染毒2h LD_{50}/(mg/L)	兔经皮 LD_{50}/(mg/kg)
剧毒	≤10	≤50	≤10
高毒	11～100	51～500	11～50
中等毒	101～1000	501～5000	51～500
低毒	1001～10000	5001～50000	501～5000
微毒	>10000	>50000	>5000

注：LD_{50}为半致死剂量。

第二节　毒物的吸收、迁移和转化

一、毒物的吸收和分布

1. 吸收

毒物进入人体的主要途径有吸入、摄入和皮肤吸收，如图2-1所示。消化道吸收是毒物进入人体的主要线路；由肺黏液释放的外源性物质被吸收后也可以进入胃肠道。以气体和细小颗粒形态存在的毒物可进入肺内，并被肺泡所吸收（CO、NO_2、SO_2气体、苯、四氯化碳的蒸气和硫酸酸雾经肺吸收的速度非常快）。虽然大多数有毒物质不易渗入皮肤，但皮肤仍能吸收一定量的有毒物质，对机体造成损害。例如四氯化碳可通过皮肤吸收而引起肝损

害；某些有机磷农药经皮肤吸收后引起中毒，甚至死亡；神经毒气沙林（甲氟磷酸异丙酯）很容易通过皮肤使人中毒。

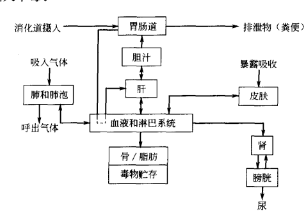


图 2-1　毒物在体内吸收、分布和排泄的主要途径

2. 分布

毒物一旦溶解在血液中就能随血液分布到全身。它的分布情况取决于毒物与机体各部分的亲和性和毒物通过细胞膜的能力。毒物通过细胞膜的方式有从高浓度向低浓度的简单扩散作用，也有逆浓度梯度的主动转运作用。

二、毒物的蓄积

同一种毒物在体内各组织器官的分布是不均匀的，不同的毒物在体内的分布也不一样。有些毒物可以在某种组织中浓集或蓄积。浓集或蓄积的部位可能是其主要毒性作用部位即靶器官，也可能是不呈现毒性作用的贮存库。

肝、肾可作为许多毒物的贮存库，同时也是代谢、转化和排泄的重要器官。脂肪组织能吸收并贮存许多不溶于水、脂溶性的有毒物质，如 DDT、六六六、PCB、PBB、氯丹等。骨骼组织中某些成分与外源性物质有特殊性的亲和力，如氟化物、铅、锶等。氟离子可取代羟基磷灰石晶格基质中的 OH^-，而贮存于骨中；铅、锶可取代骨质中的钙而贮存在骨中。铅对骨骼并无毒性，而骨中氟化物增多会引起氟骨症；锶则会引起骨内瘤和其他肿瘤。因此骨骼既是氟和锶的贮存库，也是它们的靶器官。

三、毒物的排泄

对于外源性物质和它们的代谢产物来说，排泄主要通过肾脏、泌尿系统进行，肝和胆道系统也能排泄一些。它们也可随各种分泌液如汗液、乳汁、唾液、泪液等排出。挥发性物质还可经呼吸排出。有些毒物如砷、汞、铅、锰等可富集于头发和指甲中，不再重新返回血循环。

四、毒物的生物转化

进入体内的外源性物质在组织和器官中会发生一系列的生物化学变化，形成各种中间体和代谢产物，这种过程被称为生物转化。发生生物转化过程的主要场所是肝脏，此外还有肺、肾、肠和皮肤等。

生物转化过程主要包括 4 种反应类型：氧化、还原、水解和结合。前三种反应往往使分子上出现一个极性基团，使其易溶于水；然后经过结合反应再排出体外。

一般情况下外源性物质经过生物转化后极性、水溶性增加，从而易于排出，毒性也会降

低甚至消失。但毒物的生物转化也有两重性，有些外源性物质的代谢产物毒性反而增强，或水溶性降低。例如硫代磷酸酯在氧化作用脱硫后产生的磷酸酯毒性更强；四乙基铅由于在体内脱烃转化为三乙基铅而发挥毒性作用。

生物转化还具有多样性和复杂性。同一个外源性物质可能有多种转化途径，生成多种代谢产物。杀螟虫、毒虫畏和氧乐果等有机磷农药通过脱烷基、氧化等反应，能生成10种或更多的代谢产物。

第三节　毒　作　用

毒物进入生物机体后能使器官组织发生生物化学变化，干扰或破坏机体的正常生理功能，引起暂时或持久性的病理损害，危害生命。不同种类的生物对同一种毒物的反应差别很大，不同的毒物对同一种生物的毒性作用和强度也不同。必须采用统一、定量的观察指标对外源性物质的毒性作出较为正确的评价。

一、毒性参数

毒理学常用的几个剂量概念如下。

1. 致死剂量（LD）

以机体死亡为观察指标而确定的外源性化学物质剂量，按照机体死亡率不同有以下几种致死剂量。

① 绝对致死剂量（LD_{100}）　引起所观察个体全部死亡的最低剂量或浓度，或实验动物全部死亡的剂量或浓度。

② 半致死剂量（LD_{50}）　引起50%个体死亡所需的剂量或浓度。

③ 最小致死剂量（MLD）　引起个体个别死亡的最小剂量。

④ 最大耐受量（MTD）　所观察个体全部存活的最大剂量。

⑤ 半耐受限量（TL_m）　在一定时间内半数个体能够耐受的某种污染物剂量。一般为TL_{m96}，即实验时间为96h。

2. 阈剂量（LiM）

阈剂量也称最小有作用剂量（MEL），指外源性物质按一定方式或途径与机体接触，在一定时间内，使某项灵敏的观察指标开始出现异常变化或机体开始出现损伤作用所需的最低剂量。一次染毒所得的阈剂量为急性阈剂量（LiMac）。长期、多次染毒得到的阈剂量为慢性阈剂量（LiMch）。

3. 毒作用带

毒作用带是一种根据毒性和毒性作用特点综合评价外源性物质危险性的指标。

（1）急性毒作用带（Zac）　指半致死剂量（LD_{50}）与急性阈剂量的比值。

$$Zac=\frac{LD_{50}}{LiMac} \tag{2-1}$$

式中，Zac愈小，说明该毒物引起急性死亡的危险性愈大。

（2）慢性毒作用带（Zch）　急性阈剂量与慢性阈剂量的比值。

$$Zch=\frac{LiMac}{LiMch} \tag{2-2}$$

式中，Zch 愈大，说明该毒物的毒作用往往难以觉察，引起慢性中毒的危险性愈大。

4. 蓄积系数（k）

某些毒物少量多次反复进入机体后可使机体对该毒物的反应性增强。一次染毒并不引起反应，但反复多次染毒则可能引起极明显的反应甚至死亡，这说明这些毒物具有蓄积作用。蓄积作用的大小可以用蓄积系数 k 来衡量，k 为多次染毒引起某种毒效应的总剂量与一次染毒引起相同效应的剂量之比。如：

$$k=\frac{LD_{50}(n)}{LD_{50}(1)} \tag{2-3}$$

式中，k 值愈小，说明蓄积作用愈强。一般 $k<1$ 为极强蓄积；k 在 1～2.9 之间为强蓄积；k 在 3～4.9 之间为中等蓄积；$k>5$ 为弱蓄积。

二、剂量-反应和剂量-效应关系

剂量是指生物体单位体重吸收或摄入污染物的量，它表示生物体接触外源性物质的程度。一定剂量外源性物质与机体接触后引起的生物学变化叫效应。例如，一定剂量的苯被生物体吸收后可使血液中白细胞减少若干个；某种有机磷化合物可使血液中胆碱酯酶的活力降低若干单位等。不同的剂量会产生不同效应，这两者之间的关系为剂量-效应关系。

反应是指一定剂量的外源性物质与生物体接触后，呈现某种效应并达到一定程度的比例，如死亡率、发病率、反应率、肿瘤发生率等。不同剂量的外源性物质和它引起的效应发生率之间的关系则为效应-反应关系。

剂量-效应关系和剂量-反应关系均可用曲线来表示。曲线的类型主要有三种，如图 2-2 所示。

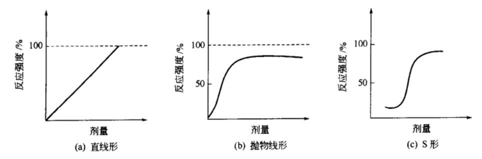


图 2-2 剂量-效应（反应）关系示意图

（1）直线形 随剂量增加，效应或反应强度也随之增加，并成正比关系。在生物体内这种直线形曲线很少见，仅在某些体外实验中，在一定剂量范围内存在。

（2）抛物线形 随剂量增加，效应或反应强度也随之增高，但最初增高急速，继而变为缓慢。曲线呈先陡峭后平缓的抛物线形。

（3）S 形 这种曲线在剂量与反应关系中较为常见，部分剂量与效应关系中也有出现。

S 形曲线的特点：在低剂量范围内，反应或效应强度增高较为缓慢；当剂量较高时，反应或效应强度随之急速增高；但当剂量继续增加时，反应或效应强度的增高又趋向缓慢。曲线开始平缓，继之陡峭，然后又趋平缓，呈不甚规则的 S 形。S 形曲线又分为对称和不对称两种。

以机体必需的营养物质为例，剂量-反应关系曲线呈"U"形，如图 2-3 所示。在小剂量区域，机体有害效应随剂量逐步减轻，此区域为营养缺乏区。当剂量增加到一定程度时，营养不再缺乏，机体呈自稳状态。如果剂量进一步加大并超过生理需要量时，机体就可能出现有害效应。大剂量接触维生素 A、硒、雌激素等时可分别造成肝损害和脑组织损害、先天缺陷。

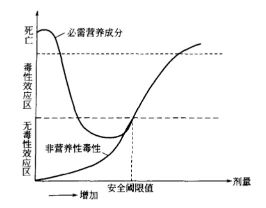


图 2-3　必需营养物或非营养物质的剂量-反应关系曲线

三、联合毒性作用

人类在生活和生产过程中常常通过各种途径从食物、水和空气等接触多种环境化学物。环境中也往往是多种化学污染物同时并存，如焦化厂排出的废水中含有氰化物、硫化物、焦油、酚类等；烟道废气中同时存在有 SO_2 和固体颗粒物。多种化学物同时作用于人体时，与任何一种单独作用所产生的毒性作用有所不同，它们在体内往往呈现十分复杂的交互作用，影响彼此的吸收、分布、代谢转化与毒性效应。

联合作用的类型有以下几种。

(1) 相加作用 (additional joint action)　多种化学物同时作用于机体所产生的生物学作用的强度是各自单独作用的总和，此种作用为相加作用。若以死亡为指标，两种毒物毒作用的死亡率分别为 M_1 和 M_2，则联合作用的死亡率 $M=M_1+M_2$。对于同系物、化学结构相似的物质，或毒作用的靶器官、靶分子相同、作用机理类似的化学物同时存在时，往往发生相加作用。如大部分刺激性气体的刺激作用呈相加作用；两种有机磷农药对胆碱酯酶的抑制作用也为相加作用。

(2) 协同作用 (synergistic joint action)　两种或两种以上化学物质同时作用于机体，所产生的生物学作用强度远远超过各化学物单独作用强度的总和，此种作用称为协同作用。若以死亡率为指标，两种毒物毒作用的死亡率分别为 M_1 和 M_2，则联合作用的死亡率 $M>M_1+M_2$。这可能与化合物之间促进吸收、延缓排出、干扰体内代谢过程等有关。如马拉硫磷与苯硫磷具有协同作用，是由于苯硫磷对肝脏降解马拉硫磷的酯酶有抑制作用。异丙醇对肝脏无毒，但与 CCl_4 同时进入机体时，可使 CCl_4 的毒性作用大于其单独作用。

(3) 拮抗作用 (antagonistic joint action)　两种化学物同时作用于机体时，其中一种化学物质可干扰另一种化学物质的生物学作用，或两种化学物质相互干扰，使混合物的毒作用强度低于各自单独作用的强度之和。若以死亡率为指标，两种毒物毒作用的死亡率分别为

M_1 和 M_2，则联合作用的死亡率 $M<M_1+M_2$。

（4）独立作用（independent joint action） 两种或两种以上的化合物作用于机体时，由于各自的作用方式、途径、靶器官不同，彼此互无影响，仅表现为各自的毒作用。若以死亡率为指标，两种毒物毒作用的死亡率分别为 M_1 和 M_2，则联合作用的死亡率 $M=M_1+M_2\times(1-M_1)$。

第四节 生态毒性

外源性物质进入机体后，对生物体的各种器官组织、免疫系统和细胞内的遗传物质发生作用，产生各种影响。

一、中毒

机体接触外源性物质后可引起胃肠道、心血管、肝脏、神经系统以及皮肤等器官组织的损害。较早观察到的中毒表现包括体温、脉搏、呼吸频率和血压的变化，例如六氯苯和氟乙酸钠可使体温升高；亚硝酸根、甲醇和六氯苯能使呼吸频率加快；汞、砷、铊、氨基甲酸酯、有机磷酸酯和氰化物可引起皮肤颜色异常、多汗或干燥。砷、砷化氢、苯胺、四氯化碳中毒可使肝脏受损，大量胆色素进入血液，使患者皮肤出现黄疸。

有些毒物或它们的代谢产物会使体内发出异味，例如摄取芳香族化合物后呼出的气体有芳香味；摄取松节油后呼出的气体有紫罗兰味；而氢氰酸中毒者呼出的气体有苦杏仁味。

有些毒物会对眼睛产生损害，接触强腐蚀性的酸、碱、二氧化氮、硫化氢、甲醇和甲醛会刺激眼睛引起结膜炎；接触乙醇、氨基甲酸酯、有机磷等化合物会引起眼睛瞳孔缩小；而苯异丙胺、颠茄碱等会引起瞳孔放大；有的毒物会引起眼睛不由自主的颤动。

不少毒物使消化道发生异常反应，引起腹痛、恶心、呕吐。有些毒物会影响中枢神经，产生多动、定向障碍、谵妄、惊厥、麻痹、幻觉、运动失调等现象，严重的甚至会引起意识丧失、昏迷。

二、致突变、致癌、致畸作用

外源性物质作用于机体时，除了直接损害器官组织引起中毒反应外，还会与细胞内的遗传物质发生作用，产生致突变、致癌、致畸作用，即所谓“三致毒性”。

1. 致突变性

致突变性是指外源性物质引起机体细胞的遗传物质发生突然的、根本性的改变。诱发突变的物质叫致突变物。突变可分为基因突变和染色体畸变。

基因突变是指 DNA 碱基顺序中的基因信息发生改变，这是遗传物质在分子水平上的损伤，其后果可能会引起遗传性疾病，也可能对机体毫无影响。

染色体畸变是在分子水平上的染色体损伤，包括染色体结构异常和数目异常。

2. 致癌性

致癌作用是外源性物质作用于机体后引起失控的细胞快速复制效应，是体细胞发生突变的后果之一。能直接引起癌症的化学物质称为直接致癌物，直接致癌物的化学性质比较活泼，在一般环境中不易存在。大多数的致癌物为“前致癌物”，也就是致癌物的前身，进入机体后经过体内代谢反应后产生致癌作用。目前已经确定的致癌物质有氯乙烯、苯并芘、煤焦油、二甲基亚硝胺、铬、铍等 11 类。

3. 致畸性

化学物质作用于生命机体的胚胎发生期，影响器官的分化和发育，导致永久性的结构异常，使胎儿出现畸形，这种作用称为致畸作用。产生致畸作用的原因是化学物质损害了胚胎细胞。20 世纪 60 年代，由于孕妇服用镇静剂“反应停”，造成了近万名畸形儿的出生；引起水俣病的甲基汞也是一种致畸物，孕妇摄取甲基汞后可使胎儿成为甲基汞中毒病儿，主要表现为严重的精神迟钝、协调运动障碍、生长发育不良等。

三、对免疫系统的影响

免疫系统包括免疫器官、免疫细胞和免疫分子。免疫器官主要有胸腺、淋巴结、脾脏、扁桃体等；免疫细胞有淋巴细胞、单核细胞、中性和嗜碱性粒细胞等；免疫分子包括免疫球蛋白、补体和淋巴因子。免疫系统的功能主要有防御、稳定和监视功能等。防御功能是自然防卫系统（呼吸道、消化道、血脑屏障等）抵御外源性物质对机体的损害；稳定功能是正常情况下机体清除衰老和损伤细胞、保持机体动态稳定的功能；监视功能主要是机体在正常情况下清除突变细胞的作用。

许多外源性物质如铍、镍、甲醛、杀虫剂和染料等会引起免疫系统的反应，主要表现有免疫功能抑制或免疫缺损，机体防御机制改变、机体抵抗力降低，机体自身破坏性变态反应等。例如四氯二苯-对-二噁英（TCDD）因为它对细胞的毒作用，可直接引起胸腺萎缩。通过对免疫功能的检查，可以得到机体损害的早期指标。因为免疫系统功能的变化十分灵敏，长期小剂量接触某种化学物质时，其他方面的影响尚未出现，免疫系统就可能有变化。

第三章　危险废物的有害特性

危险废物是固体废物中危害较大的一类废物，它具有毒害性、爆炸性、易燃性、腐蚀性、化学反应性等特性，会对环境中的大气、土壤、地表和地下水体产生污染；而且对生物体的危害具有长期性和潜伏性。要对危险废物进行有效的控制和管理，首先必须了解危险废物的主要理化特性和对环境、人类的影响，针对不同的性质，采用不同的处理处置和管理方法。

第一节　危险废物的化学特性

一、化学组成

危险废物的化学组成是指有害废物中所含的元素和这些元素的含量。任何元素都可以以结合的方式出现在有害废物中，成为有害废物的组分，如碳、氢、氧、氮、金属元素等。大多数有害元素是重金属元素（见表 3-1），此外一些由碳、氢、氧、氮等元素组成的有机物也有毒性。

表 3-1　危险废物中常见的有毒重金属元素

元素	特点和实例
砷	包含在危险废物中的剧毒类金属，含该元素的危险废物主要来自于各种含砷化合物的加工和处理
汞	剧毒重金属。氯碱、电气、染料等工业排出的废物中均有较高含量的汞
镉	重金属毒物，主要来源于钢铁生产、电镀、汽车及颜料等工业排放的废物
铬	其中六价铬毒性较大，主要来源于染料生产、钢铁生产、皮革鞣制、电镀等过程排出的废物
铅	重金属毒物，主要来源于染料生产、铅冶炼及其他金属加工过程中排出的废物
硒	有毒的类金属，主要来源于铁、铜、铅及其合金生产中排出的废物
锰	重金属毒物，主要来源于钢铁冶炼、合金制造、化学工业所排放的废物
镍	重金属毒物，主要来源于一些制金属板的废物
铊	有毒重金属，来源于含铊合金生产过程排放的废物

二、燃烧特性

1. 易燃物和可燃物

根据物质的燃烧性质可分为易燃物、可燃物。易燃物是指那些遇到助燃剂便能够迅速燃烧的一类物品，而可燃物是除了需要助燃剂外，还需要提供外因条件（如升高温度）才能燃烧的物质。

易燃的化学物品多数是有机液体，它们的挥发性较强，在不太高的气温下就会产生一定的蒸气压，也就是说会在空气中形成一定比例的蒸气浓度，一旦遇到火源，就很容易燃烧起来。可燃物不仅限于一些可燃液体和蒸气，分散度很大的可燃性固体微粒与空气中混合时也

易燃烧，如金属镁、铝的块状体在常温下并不能燃烧，但镁、铝的合金、锆、钛、铝等粉末在空气中非常容易燃烧。此外，煤尘、面粉、棉花纤维、乙酸纤维、聚乙烯、聚苯乙烯等物质的粉尘，也能引起爆炸。

2. 闪点

对易燃液体控制逐渐升温，同时作点火试验，测到能引起燃烧的最低温度称做该液体的闪点。

除了闪点，自燃温度和物质在空气中的燃烧极限都是评价物质燃烧性的重要指标。

自燃温度是在没有火星或火焰存在的条件下，物质着火的最低温度。蒸气着火，除了温度要超过该物质的闪点和存在火种以外，还要满足一个条件，就是燃气浓度要达到“燃烧极限”，即燃气与助燃气之间的体积比要达到某一个定值。燃气不足则不易或不能着火，但助燃气不足或者说燃气过多，也不易或不能着火。前者称为最低可燃限或燃烧下限，后者则称最高可燃限或燃烧上限。只有当燃气和助燃气在合适的比值范围内，物质才能燃烧。

表 3-2 列出了一些有机液体的燃烧特性。

表 3-2 几种有机液体的易燃参数

液 体	闪点[①]/℃	最低易燃限[②]/%	最高易燃限[②]/%
乙醚	−43	1.9	36
戊烷	−40	1.5	7.8
丙酮	−20	2.6	13
甲苯	4	1.27	7.1
甲醇	12	6.0	37
汽油	—	1.4	7.6
萘	157	0.9	5.9

① 封闭闪点试验。

② 在25℃时与空气体积百分比。

3. 分类

根据上述有关定义，可以将能着火的有害废物分成几类。

① 易燃固体　是指经摩擦或生产加工时所产生的热量能引着的物质（不包括爆炸品），一经点燃，就不易熄灭。

② 易燃液体和可燃液体　易燃液体是指其闪点低于 37.8℃ 的液态物。而可燃液体则是指其闪点在 37.8～93.3℃之间的一些液态物质。

③ 可燃性压缩气体　指有较低的燃烧极限和易燃范围的气体。

三、反应活性

物质的反应活性即物质的化学稳定性。活泼反应性物质是指在一定条件下其化学反应异常激烈的一类物质。因为反应激烈，产生的热量或气体很多，所以这些物质往往具有引起潜在爆炸的可能性。如金属钠遇水的反应：

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2(\text{气体}) + \text{能量(热)}$$

有的物质在室温下容易发生剧烈的化学反应，形成爆炸性混合物，或者水解、燃烧时产生有毒气体、臭气。如硫、磷、有机氯燃烧时分别形成的 SO_2、P_2O_5 和 HCl 等有毒产物；有毒有机物在燃烧时会产生大量的副产物如甲醛等。

有机物在缺氧燃烧时不仅会产生大量有毒的一氧化碳，同时还会在碳原子之间发生聚合

反应，形成较稳定的具有稠环结构的芳香族碳氢化合物如芘、菲、蒽一类产物。这类物质的典型代表是苯并[a]芘，它是一种强致癌性物质。燃烧含氯的塑料包装废弃物时能形成剧毒的致癌化合物二噁英和多氯代苯并二噁英。

物质的化学活泼性与其结构紧密相连。就有机化合物来说，其碳链上含有多个相邻的不饱和键（如丙二烯类，C═C═C）或者含有一个共轭双键（或三键）时（如丁二烯，C═C—C═C），反应性较高。有的有机化合物如含有氧原子时，化学性质也十分活泼，如环氧乙烷（CH_2—CH_2 与 O 成环）。它不仅可与酸迅速反应，而且还能与不同的碱反应。还有氢的过氧化物和烃的过氧化物，以及有机化合物如含有氮碳键或氮氢键时，也显得非常活泼。这些化合物包括三氮烯类（R—N═N—N）、偶氮化合物（R—N═N—R′）以及腈类（R—C≡N）化合物。还有烷基硝酸盐、烷基亚硝酸盐等都是化学性质较活泼的物质。很多无机化合物的化学性质也很活泼。

四、腐蚀性

通常，腐蚀性物质是指那些能溶解金属或引起金属表面形成氧化物的有关物质，如强酸。从广义上说腐蚀性物质是指能使与它接触的物体（包括生物组织在内）受到破坏、变质的所有物质。某些危险废物在和生物体接触时，会对细胞组织或皮肤产生可见性破坏；或者对容器质地产生影响，使容器泄露，这种性质就是腐蚀性。根据美国环保局的有关规定，液体的 pH 值大于 12.5 或小于 2 时为腐蚀性液体；此外如果物质在 55.7℃条件下对钢制品的腐蚀速率大于 0.64cm/a 时，也是腐蚀性物质。酸渣、碱渣、盐泥等均有腐蚀性。

第二节　危险废物的生物特性

危险废物的生物特性包括它的生物毒性、被吸收或通过食物链转移的生物蓄积性和“三致”作用。

一、生物毒性

污染物的生物毒性是指当其被摄入生物体后引起机体损伤的性能。对危险废物而言，除了能直接作用于人和动物引起机体损伤外，在水的作用下，会溶解释放出影响生物体的有害成分，产生浸出毒性。

1. 急性毒性

固、液态危险废物经生物体口服、吸入或皮肤吸收后能直接引起生物体功能或器质性改变，这种性质就叫急性毒性。如有机磷农药进入生物体后，如果达到中毒剂量会使生物震颤、出汗、流涎、瞳孔缩小等症状。

根据中国的《危险废物鉴别标准》中的规定，对小白鼠进行口服灌胃试验，48h 后死亡过半数者，该废物具有急性毒性。反映急性毒性大小的主要参数有：致死剂量（LD）、绝对致死剂量（LD_{100}）、半致死量（LD_{50}）、最大耐受量（MTD）、中毒阈值等。

2. 浸出毒性

固态危险废物过水或其他液体浸取时，有害物质会溶出并迁移转化，对生态环境造成危害，这种浸出有害物质的毒性就叫浸出毒性。浸出毒性的鉴别标准如表 3-3 所示。

表 3-3　浸出毒性鉴别标准（中国）

项　　目①	浸出液最高允许浓度/(mg/L)	项　　目①	浸出液最高允许浓度/(mg/L)
有机汞	不得检出	锌及其化合物	50
汞及其化合物	0.05	铍及其化合物	0.1
铅	3	钡及其化合物	100
镉	0.3	镍及其化合物	10
总铬	10	砷及其化合物	1.5
六价铬	1.5	无机氟化物(不包括 CaF_2)	50
铜及其化合物	50	氰化物(以 CN^- 计)	1.0

① 除特别注明外，均以总量计。

二、生物蓄积性

有些污染物被生物体吸收时，会在生物体内富集，使该种污染物在生物体内的浓度超过它在环境中的浓度，这种特性叫生物蓄积性。生物蓄积性的大小可以用生物浓缩系数（BCF）来表示。

$$\mathrm{BCF}=\frac{\text{生物体内污染物的浓度}}{\text{环境中该污染物的浓度}}$$

BCF 的变化范围在 1～1000000，生物浓缩系数的大小和污染物的物理化学性质有密切关系，特别是和污染物的脂溶性有关。辛醇/水的分配系数（K_{ow}）被普遍用来预测污染物的生物蓄积能力。对于疏水性物质来说，K_{ow}越高，它的生物浓缩系数也越高。此外，影响生物浓缩系数大小的因素还有物质的生物转化能力和化学转化作用等。一般来说具有最大蓄积能力的污染物是那些不易分解、很少生物转化和具有脂溶性的物质。

重金属元素和许多稠环、杂环化合物都具有很高的生物浓缩系数。如藻类对铅的浓缩系数为 70000，虹鳟对 2,2′,4,4′-四氯联苯的浓缩系数为 12400。

三、遗传变异性

有些毒物会引起脱氧核糖核酸或核糖核酸分子发生变化，产生致癌、致畸、致突变的严重影响。致癌性是指诱发产生良性或恶性肿瘤的作用；致畸作用是有害物质通过母体影响胚胎发育和器官分化，使子代出现先天性畸形；致突变则是指有害物质引起生物体细胞的遗传信息发生变化并传递给子代细胞。

具有“三致”作用的有害物质种类较多，常见的有多环芳烃类、亚硝胺类、金属有机化合物、甲基汞、部分农药等。

第四章　危险废物的迁移

第一节　概　　述

危险废物中浓集了许多污染组分，如果管理处置不当，其中的有害成分会转入大气、土壤和水体中，参与生态系统的循环，造成多方面的持久危害，如图 4-1 所示。

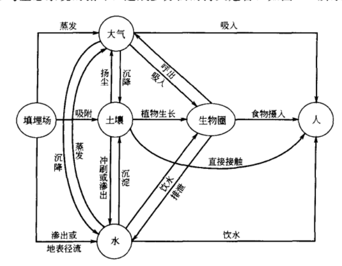


图 4-1　危险废物的主要污染途径

一、进入土壤

危险废物长期露天堆放时，其中的有害成分在地表径流和雨水的淋溶、渗透作用下，通过土壤孔隙向四周和纵深的土壤迁移。在这种迁移过程中，有害成分受到土壤的吸附，在固相中呈现不同程度的积累，渗滤水则发生迁移，从而导致土壤成分和土壤结构的变化，引起植物污染。如德国某冶金厂附近的土壤被有色冶炼渣污染，该土壤上生长的植物体内含锌量为一般植物的 26～80 倍，铅为 80～260 倍，铜为 30～50 倍。

二、进入水体

危险废物主要通过下述途径进入地表和地下水：直接排入江、河、湖海等地表水系；露天堆放的废物被地表径流携带流入地表水；飘入空中的细小颗粒，通入干、湿沉降落入地表水；露天堆放和填埋的废物，其可溶性有害成分在降水的淋溶、渗透作用下经土壤渗入地下水。美国的地下水中已检出含有多种有机化学品，最常见的有有机氯化物、溶剂、农药、芳香烃、痕量金属等，其中 32 种为致癌物或可疑致癌物。所有这些物质都是来源于地面或地下填埋设施的渗漏。

三、进入大气

对于危险废物来说，粉尘等随风飞扬，运输及处理过程中产生有害气体，粉尘或堆放、填埋的废物发生化学反应、挥发作用释放有害气体，都会进入大气，形成空气污染。例如煤矸石的自燃会产生大量 SO_2、CO_2、NH_3 等气体，石油化工厂油渣露天堆置时，也会产生一定数量的多环芳烃排入大气。

四、进入人体

环境中的危险废物以大气、土壤、水为媒介，通过摄入、吸入、皮肤吸收而进入人体，对人体健康造成危害，包括“三致”作用（致癌、致畸、致突变）。美国的腊芙污染事件就是由于利用河谷填埋生产有机氯农药、塑料等的残余化学废物 2 万多吨引起的。填埋十多年后，该地区井水变臭，婴儿畸形率升高，人类怪病，许多住宅的地下室和周围庭院渗进了有毒的化学浸出液，最后迫使近千户居民搬迁。在我国辽宁、锦州合金厂堆存约 25 万吨铬渣，污染面积达 20 多平方千米，污染区内 1800 多口井水无法饮用，最后不得不花近千万元为当地居民引水建阻挡墙。

第二节　污染物在地下的迁移

露天堆放和填埋的危险废物，其可溶性成分在降水、土壤水的淋溶作用下会向下运动，经土壤或岩石到达地下水层，引起地下水的污染。淋滤液在经过地质层到达地下水的过程中，水中的污染物大部分会发生衰减，衰减的原因主要是污染物通过离子交换、吸附、配合作用等被阻滞在地质层中；另外，有机类的污染物还会在地质层中发生化学和生物降解而降低含量。淋滤液一旦到达地下水层中，污染物的衰减程度就比较小，在那里主要是水平运动，而不是垂直运动。污染的水以羽毛状卷流的运动形式随地下水一起运动。地下水的流速依赖于蓄水层的特性和水位，它的流速一般十分缓慢。当被污染的地下水流向河流、湖泊时会导致地表水源的污染。

在一般情况下，重金属在土壤和岩石中的流动性比较差，像 Pb、Zn、Cd 和 Hg 等，在流经黏土时，含量会显著减少。这主要是由于重金属元素在经过土壤或岩石时，可能被土壤吸附，或被离子交换，产生滞留；可能与土壤中有机物互相作用，通过氧化-还原过程，导致流动性增加或非流动性增加；可能经过细菌的甲基化作用，形成金属有机化合物而挥发。重金属元素进入地下水后，不能被生物降解，主要通过沉淀-溶解、氧化-还原、配合作用、吸附-解吸等一系列物理化学作用进行迁移转化，以一种或多种形态长期存留，对地下水特别有害。

有机类有毒有害物质在土壤和地下水系统中除了吸附、配合作用外，还会发生一系列降解变化。有机物在水中的降解主要考虑水解、化合、氧化还原和生物降解反应；在土壤中的降解则要考虑生物降解、化学降解、氧化还原。水解、化合、分解、氧化还原都属于化学反应，降解速率与有害物质的化学结构有密切关系；生物降解在自然环境中以微生物降解为主。降解速率均可通过实验获得，也可以在国际潜在有害化学登记数据库 IRPTC 中查阅。

反映物质降解性能的参数有半衰期 $T_{1/2}$，半衰期是指污染物浓度下降一半所需要的时间。半衰期越长，污染物降解性能越差，对环境和生物的影响作用时间就越长。

一、氧化还原反应

氧化还原反应是自然环境中普遍存在的现象，它对化学物质在环境中迁移、转化、归宿及其存在形态都有重要影响。元素的氧化还原能力通常用氧化还原电位（E_h）来表示，E_h 越低，说明该物质还原态的还原能力越强，E_h 越高，说明该物质氧化态的氧化能力越强。

在环境化学中，氧化还原能力还可以用 pE 来表征。pE＝$-\lg[e]$，是体系电子浓度的负对数。pE 越小，电子浓度越高，体系提供电子的倾向越强，为还原性环境；pE 越大，电子浓度越低，体系接受电子的倾向越强，为氧化性环境。

在还原性环境中，元素以还原形态存在：C 为－4 价，形成甲烷；N 为－3 价，生成 NH_4^+；硫为 H_2S。在氧化性环境中 C 成为 CO_2；N 生成 NO_3^-；硫为 SO_4^{2-}。天然环境中，大气圈、土壤和水体中含游离氧的部分为氧化环境；而不含游离氧或含氧极少的部分为还原环境，如富含有机质的沼泽水、地下水、深层湖水等。对于土壤来说，当 E_h＞700mV 时，土壤中的有机物质会迅速分解；E_h 在 400～700mV 时，N 的主要存在形式为 NO_3^-；E_h＜200mV 时，NO_3^- 消失，出现了大量的 NH_4^+；E_h＜－200mV 时，H_2S 大量产生，Fe^{2+} 生成 FeS 沉淀，迁移能力大大降低。

环境中有许多氧化剂和还原剂，其中主要的氧化剂是游离氧、一些高价的金属离子和高价的 As（Ⅴ），最主要的还原剂是有机化合物和 Fe（Ⅱ）、S（Ⅱ）、Mn（Ⅱ），它们组成了一个复杂的氧化还原体系。

二、配合作用

通过配合作用，金属离子能与配位体结合，形成配位化合物。配合物的形成直接影响颗粒物对金属离子的吸附，影响重金属元素在环境中的迁移，也会改变金属离子的生态效应。配合作用对重金属迁移的影响主要有以下几种。

① 影响颗粒物（沉积物或悬浮物）对重金属的吸附。有研究表明，腐殖酸对底泥中汞有显著的溶出效应，对河水中溶解态汞的吸附和沉淀有抑制作用。

② 影响重金属化合物的溶解度。重金属和羟基的配合作用，提高了重金属氢氧化物的溶解度；氯离子的存在也可提高金属离子的溶解度。以汞为例，由于汞与氯的强配合作用，河流悬浮物和沉积物中的汞进入海洋后，会重新释放出来，进入水体。

环境中存在了许多天然和人工配位体，常见的有 H_2O、OH^-、X^-、CN^-、NH_3 和腐殖质、氨基酸、糖类、表面活性剂、农药等。

腐殖质带有很多活性基团的芳烃，以氢键组成网络，还含有大量的羧基、醇基和酚基，能同金属元素形成配合物或螯合物。腐殖质与环境中有机物的作用主要有吸附、溶解、催化水解、光敏效应等。腐殖质与金属生成配合物是它们最重要的环境性质之一。许多研究表明，重金属在天然水体中主要以腐殖质的配合物形式存在。在土壤中，腐殖质对金属离子的配合作用和交换吸附同时存在。高浓度时以交换吸附为主，低浓度时，以配合作用为主；当生成水溶性的配合物后，重金属在土壤环境中随水迁移的可能性就增大。

H_2O、OH^-、X^-、CN^-、NH_3 是典型的无机配位体，它们和重金属作用的特点是既可以与重金属离子形成沉淀，也可以形成配合物。

污染物特别是重金属污染物，大部分以配合物的形式存在于水体中。例如，大部分重金属在水体中的溶解态是配合态，自由铜离子的毒性大于配合态铜，有机金属配合物的形成能增加或降低金属对水生生物的毒性。

稳定常数是衡量配合物稳定性大小的尺度。稳定常数有逐级稳定常数（K）和累积稳定

常数（β），稳定常数越大，说明这个配合物越稳定，离解的程度越小。

三、吸附-解吸

吸附是指以化学污染物为吸附质，大气中悬浮颗粒物、土壤中胶粒、水底沉积物等作为吸附剂，吸附质在吸附剂表层浓集的过程。与吸附过程相反，吸附质从固体表面离去的现象叫解吸。通过吸附-解吸作用，重金属离子和有机物在液相、胶体或颗粒物间转移，这对它们的环境化学行为、生物有效性有较大的影响。

环境中胶体颗粒的吸附作用大致可分为表面吸附、离子交换吸附和专属吸附等。表面吸附属于物理吸附。离子交换吸附则属于物理化学吸附。离子从溶液中转移到胶体上是吸附过程，而胶体上的离子转移到溶液中是解吸过程，吸附-解吸的结果表现为离子的交换作用。专属吸附是指吸附过程中，除了化学键的作用外，还有其他范德华力或氢键等在起作用。发生专属吸附作用，不但可使表面电荷改变符号，而且可以使离子化合物吸附在带相同符号电荷的表面上。发生专属吸附作用的金属离子不能被常用的交换性阳离子提取剂提取，只能被亲和力更强的金属离子取代，或在强酸性条件下解吸。专属吸附使土壤对某些重金属离子有较大的富集能力，影响它们在土壤中的移动和植物中的积累。

在固定温度条件下，当吸附达到平衡时，颗粒物表面的吸附量（G）与溶液中溶质平衡浓度（c）之间的关系，可以用吸附等温式表示。常见的吸附等温式有：Henry 型、Freundlich 型和 Langmuir 型。

天然水体中胶体粒子对有机物和金属离子的吸附通常符合 Freundlich 型。土壤对物质的吸附可以看作是该物质在土壤与水两相之间进行分配，吸附作用的大小就可以用土壤/水分配系数来表示。

一般可以用滞留因子 Rd 反映有毒有害物质在土壤中由于吸附作用而产生的滞后迁移现象。

$$\mathrm{Rd}=1+\frac{\rho_b k_d}{\theta} \tag{4-1}$$

式中，ρ_b 为土壤容重，g/cm^3；θ 为土壤含水率 cm^3/cm^3；k_d 为该物质的土壤/水分配系数，cm^3/g。

吸附作用在很大程度上控制着金属离子在环境中的分布与富集状况。在水环境中所有富含胶体的沉积物由于吸附作用几乎都富集 Cu，Ni，Co，Ba，Zn，Pb 等，铁和锰的水合氧化物对 Hg^{2+} 的吸附能有效地控制 Hg^{2+} 的浓度。农药被土壤吸附后，存在形态发生了改变，它的迁移转化能力和生态毒性也随之改变。从某种意义上来说，土壤对农药的吸附作用是土壤对有毒物质的净化和解毒。例如除草剂被土壤黏土矿物强烈吸附后，它们在土壤溶液中的溶解度和生理活性大大降低。

四、生物降解

生物降解是引起有机污染物分解的重要环境过程之一，也是维持自然生态平衡的重要支柱。在环境中普遍存在的微生物作用下，通过酶促反应，环境中的各种化学物质发生分解和转化。一般一种有机污染物进入环境后，微生物群落对其有一个适应过程，具有一个滞后期（2～50d）。一旦微生物群落适应后，作为生物基质的有机物，降解速度相当快。因此，能生物降解的有机污染物对环境的威胁比那些不易生物降解的有机污染物小。

有机物参与微生物代谢有生长物质代谢和共代谢两种模式。生长物质代谢是指在微生物代谢时，有机污染物作为食物源提供能量和提供细胞生长所需的碳；共代谢是指某些有机物

本身不能作为微生物的惟一碳源和能源，不能单独分解，必须在有其他有机物提供碳源或能源时，才能被降解。共代谢过程对难降解有机污染物的分解具有重要作用，它展示了通过几种微生物的共代谢作用，使特殊有机污染物彻底降解的可能性。共代谢的降解速度一般比完全驯化的生长物质代谢慢，但共代谢没有滞后期。共代谢不提供微生物任何能量，不影响微生物种群的多少。

不同化合物具有不同的降解途径，即便是同种化学物质，在不同的环境条件或不同的微生物作用下，降解途径也可能不同。主要的生物降解反应有氧化反应、还原反应、水解反应、苯环裂解反应、脱烷基反应等。

经过生物降解，有机污染物的毒性会降低，但也可能生成毒性更大的产物。对于重金属而言，微生物不仅不能降解它们，相反，某些重金属可在土壤微生物的作用下转化为毒性更大的金属有机化合物（如汞、铅、砷、硒等的金属有机化合物）；重金属对土壤微生物也有一定毒性，对土壤酶活性有抑制作用。影响生物降解反应的主要因素是有机化合物本身的结构和微生物的种类。有机物化学结构的影响存在一些定性的规律，如链长规律（长链的正构烷烃比短链的难降解）、链分支规律（支链越多，分支程度越大，降解越慢）和取代规律（含氯有机物比不含氯的同系物难降解，氯原子数越多越难）等。微生物的影响主要体现在酶的不同种类，不同的酶具有不同的催化活性，这造成了微生物对各种有机污染物具有不同的降解速率。生物降解反应也和环境条件有关，如温度、供氧条件、pH 值等。

第三节　危险废物在大气中的迁移

危险废物进入大气的主要途径有堆放、填埋的危险废物和渗入土壤的危险废物经挥发和反应放出有害气体；危险废物在运输及处理过程中释放有害气体和粉尘；危险废物中的细粒、粉末随风扬散。在大气中危险废物的运动和变化过程主要有挥发、扩散、发生光化学反应和自由基反应等。

一、挥发作用

危险废物中气态物质产生的主要机理是挥发、生物降解和化学反应，其中挥发是最重要的。三个相关的过程共同作用会使一些危险废物以气体的状态出现，这三个过程分别是化学废物的挥发；水和淋溶液中液态化学废物的挥发；吸附在土壤或固体上的化学废物的挥发。挥发作用的大小取决于污染物的性质和环境条件。影响挥发作用的污染物性质有蒸气压、溶解度、物质在土壤中的扩散速率、物质的吸附-解吸能力等；影响挥发作用的环境因素包括土壤特性和空气条件，如空隙度、土壤水分含量、土壤有机质含量，空气气温、气流、紊流等。

蒸气压是影响有毒有害物质挥发速率的主要因素。一般来说，物质的饱和蒸气压范围在 10^{-5}～300mmHg（1mmHg=133.3224Pa），可以根据物质结构等一些参数进行估算。蒸气压高的液体容易挥发，而蒸气压低的液体则挥发较慢，蒸气压高于 13.33Pa（20℃）和沸点低于 100℃的物质被认为具有挥发性。

根据亨利定律，当一个物质在气-液两相达到平衡时，溶解于水相的浓度与气相中化学物质的压力有关。

$$p=k_{\mathrm{H}}c_0 \tag{4-2}$$

式中，p 为污染物在气相中的分压；c_0 为污染物在液相中的浓度；k_H 为亨利常数。

大多数危险废物的亨利常数在 $10^{-7} \sim 10^{-3} atm \cdot m^3/mol$ 之间，亨利常数越高，这些化合物的挥发性也就越高（见表 4-1）。

表 4-1　有机物挥发性与亨利常数的关系

亨利常数 $k_H/(atm \cdot m^3/mol)$	挥　　发　　性
$<10^{-7}$	物质完全不挥发
$10^{-7} \sim 10^{-5}$	气相阻力至少是液相的 10 倍，物质挥发很慢
$10^{-5} \sim 10^{-3}$	液相和气相的阻力都很重要，挥发慢但很显著
$>10^{-3}$	液相阻力占主导，物质挥发性很强

二、扩散

根据大气圈中温度变化的不同规律，可将大气圈垂分为五层：对流层、平流层、中间层、暖层和逸散层。对流层是最靠近地表面的一层，这层中大气的平均温度随高度的增加而降低，下面的空气受地表热量影响而膨胀上升，上面的冷空气下降，形成上下对流，对流层也因此而得名。对于大气中的污染物而言，对流运动有利于它的垂直扩散。在对流层中由于天气、地形等原因也会出现逆温现象（温度上高下低），出现逆温现象的气层叫逆温层。逆温层的存在阻碍了污染物的垂直运动，造成了污染物的积聚。许多大气污染物公害事件都和逆温层的出现有关。如 1952 年冬季英国伦敦由于出现了近地面的逆温层，暴发了“伦敦烟雾事件”，6000 多人死亡，呼吸道疾病患者比平时增加 4 倍，心脏病患者比平时增加 3 倍。

在对流层下部靠近下垫面 1.2～1.5km 范围内的薄层大气称为大气边界层，因为贴近地面，空气运动受到地面摩擦作用影响，也称摩擦层。在大气边界层中，由于地面粗糙度的影响，风速越靠下层变得越小，因而产生了风速的垂直梯度，形成湍流。当太阳辐射加热地面时，产生的热力对流也会引起湍流。湍流强弱主要与下垫面粗糙度、平均风速和大气稳定度有关，下垫面越粗糙，平均风速越大，大气越不稳定，湍流愈强。由于湍流是一种具有强烈涡旋性的不规则运动，可使污染物向各个方向扩散。因此边界层大气运动的高度湍流性对污染物的扩散稀释起着重要作用。边界层大气中污染物的扩散在很大程度上取决于对流和湍流的混合。

风可使污染物向下风向扩散，浓度得到稀释。在沿海或湖滨地区有海陆风，白天由于水面温度较低，风吹向陆地；夜晚时水面温度较高，风由陆地吹向水面，许多污染物通过大气的转送进入了海洋，如铜、铅、锡、镉、汞、PCB、DDT、PAH 等。

D_A 是污染物在空气中的分子扩散系数，分子扩散是污染物质从高浓度区向低浓度区迁移的过程，是分子随机运动的结果。D_A 一般可以通过文献查到，大小约在 $0.08cm^2/s$ 左右，D_A 是密度、压力和温度的函数，反比于密度和压力。污染物在大气中的扩散除受到本身浓度梯度的影响外，还受到大气环境如风、湍流、对流等因素的影响。

三、光化学反应

分子、原子、自由基或离子吸收光子而发生的化学反应称为光化学反应。在光化学反应中，分子吸收光子变成激发态。

$$A + h\nu \longrightarrow A^* \text{（}A^* \text{为 A 的激发态）}$$

激发态分子是不稳定的，它可能发生下列变化：

① 辐射跃迁，回到基态：$A^* \longrightarrow A + h\nu$（荧光、磷光）

② 碰撞去活化：$A^{*}+M \longrightarrow A+M$

③ 光解离：$A^{*} \longrightarrow B+C+\cdots$

④ 与其他分子反应：$A^{*}+B \longrightarrow C+\cdots$

①②属于光物理过程，③④则为光化学过程。

光化学反应的效率通常用量子产率 ϕ 来表示：

$$\phi=\frac{\text{形成产物的分子数}}{\text{吸收的光量子数}} \tag{4-3}$$

在大气中，污染物转化以光化学氧化和催化反应为主。大气中的各种碳氢化合物、氮氧化物等气态污染物通过光化学氧化作用生成臭氧、过氧乙酰、硝酸酯（PAN）等。

物质发生光化学反应的前提是物质吸收太阳光。表 4-2 所列为环境中的主要吸光物质和不吸收光的物质。

表 4-2　吸收和不吸收可见光（300～700nm）的主要物质

分　类	举　例
光吸收物质	NO_2、SO_2、HNO_3、HNO_2、烷基硝酸酯、醛、酮、有机氧化物、O_3、硝基化合物、硝酸酯等
非光吸收物质	N_2、O_2、H_2O、CO、CO_2、NO、SO_3、H_2SO_4、碳氢化合物、醇、有机酸等

四、自由基和自由基反应

大气光化学反应（光解离）的主要产物为自由基，自由基外层有不成对电子，它们对于电子有很强的亲和力，能起到强氧化剂的作用，化学活性很高。自由基反应的另一个特点是有进行链式反应的倾向。大气中自由基的种类繁多，其中最重要的是 HO·，其次是 HO_2·，R·、RO·、RO_2·等自由基在大气中也比较活跃。

HO·具有很强的氧化能力，氧化还原电位为 2.85V（$HO\cdot+H^{+}+e^{-}\longrightarrow H_2O$），它能与大气中各种微量气体反应，几乎控制了这些物质的氧化和去除。

自由基在环境中的主要反应类型有电子转移反应、氢原子转移反应、双键加成反应、O_2 或 NO_2 的结合反应、氧原子转移反应、聚合反应等；当自由基的浓度达到一定程度时，它们自身的终止反应成为主要反应。

五、固态物质的迁移

当危险废物以固态或液态的形式进入大气后就成为大气颗粒物。它可以通过呼吸进入人体，危害人体健康，也可以是有毒物质的载体和反应床，使一些气态污染物转化成有害的颗粒物或使某些污染物的毒性增加，例如 SO_2 在颗粒物表面的催化氧化会形成危害更大的硫酸酸雾。

如图 4-2 所示，颗粒物在大气中经历许多过程：小的胶体微粒扩散；较小颗粒凝结在一起形成较大微粒，通过沉降作用到达地面；颗粒物还可与气体发生化学反应。

沉降包括干、湿沉降两种。干沉降是指颗粒物通过重力作用或与其他物体碰撞后发生沉降；湿沉降是指通过降雨、下雪使颗粒物消除的过程。在湿沉降过程中存在雨除和冲刷两种机制，也叫云内清除和云下清除。大气中颗粒物的清除是一般湿沉降约为 80%～90%，干沉降为 10%～20%。

颗粒物对人体危害与其粒径大小和化学组成密切相关。小颗粒物可通过鼻腔进入上呼吸道，甚至进入肺部长期停留，它们会在沉积的部位对组织产生作用。例如石棉、氧化铍微粒、硫酸酸雾以及颗粒物表面吸附的多环芳烃等均可危害人体的健康，甚至造成组织的癌

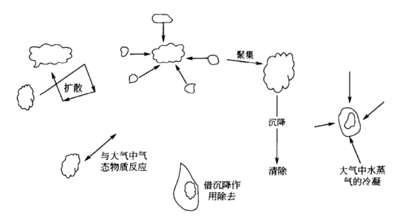


图 4-2 大气中微粒的各种过程

变。小粒子危害明显高于大颗粒，不仅表现在它的可吸入性上，还表现在细粒子中有毒污染物的含量大大高于粗粒子。北京市大气颗粒物成分监测分析结果表明，90%的多环芳烃集中在 3μm 以下的颗粒物中，50%～80%的重金属集中在 1.5μm 以下的细粒子中。

第五章　危险废物的风险评估

人们在日常生活中常常通过食物、空气和水等途径接触有毒有害因子。因此，人们很自然地想了解，这些因子是否会对健康产生危害，如果是的话，其严重性和发生概率如何？为了满足这种需要，有必要对污染物进行环境健康风险评估。

第一节　健康风险评定

接触危险废物后引起的急性中毒效应，通常是在接触毒物后短时间内就能观察到的症状，但实际上并不多见。大量的是长期接触低剂量危险物质引起的轻微、慢性、不易直接观察的效应。由于接触的剂量低，致病率低，潜伏期长，症状发展比较缓慢，常被一般的疾病背景所掩盖。但从环境危害的角度来看，后者更为常见。

20 世纪 50 年代首次提出了健康风险评定的安全系数法，通过动物实验求得未观察到效应的剂量水平或未观察到有害效应的剂量水平（NOAEL)，再将这些值除以安全系数，估计人的可接受摄入量。20 世纪 60 年代以后，一些学者提出用实际安全剂量来估计致癌物的实际危险度。以后，人们逐渐使用一些数字模型，在动物实验剂量-反应关系曲线的基础上估计人终身得癌的超额危险度，利用模型来预测得癌的超额危险度上限。20 世纪 80 年代以后，随着毒理学以及相关学科研究的深入，对化学物质危害的评定逐渐由定性向定量发展，美国国家科学院和国家研究委员会经过反复研究，认为健康风险评定是保护公众免受危险化学物危害以及为风险管理提供重要科学依据的最合适方法。他们于 1983 年提出了环境健康风险评定的四步模式：危害鉴定、剂量-反应关系评定、暴露评价、危害特征分析（见图 5-1)。这个模式已广泛应用于致癌物的健康风险评定，而且非致癌物的健康风险评定也基本遵循这样的评定步骤。

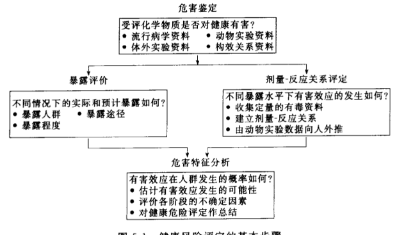


图 5-1　健康风险评定的基本步骤

一、危害鉴定

危害鉴定属于定性危险评定，它要回答是否有证据表明受评化学物会对暴露人群的健康产生危害。流行病学研究、病例报告、临床研究以及动物实验研究可提供这方面的信息。

流行病学研究的资料可直接反映人群暴露后所产生的有害影响特征，不需要进行种属的外推，是危害鉴定中最有说服力的评据。但是，流行病学研究本身具有一些局限性，其资料在健康风险评定中的实际应用受到一定的限制。首先，流行病学研究很难得到准确的暴露信息，如化学物质的种类、实际浓度等。当混合暴露存在时，它很难从中确定原因物质。其次，现有的资料往往来源于职业流行病学的研究，所得的结果有时很难用于预测一般人群的影响。

与流行病学研究资料相比，动物实验研究可较好地控制暴露情况、暴露对象及效应测定等。所以，在很难获得较理想的流行病学资料的情况下，大部分健康危险评定是依据动物实验研究的资料，对于一些缺乏流行病学研究资料的化学物质或尚未投入市场的新型化学物质，动物实验研究的资料是惟一选择。在选择动物实验资料时，应注意其暴露途径要尽可能地与人群实际的暴露相一致。同时应考虑化学物质在不同剂量下或同一剂量可能对不同的靶器官产生不同类型的毒效应。

鉴定一个化学物质是否具有致癌性，除了需要流行病学和长期动物实验的资料外，该物质理化特性和构效关系资料，遗传毒性、非遗传毒性、药物代谢动力学的体外实验结果也具有相当的价值。

二、暴露评价

暴露评价的目的，是确定暴露的来源、类型、程度和持续时间等。如果没有暴露的话，化学物质即使有毒也不会对人产生危害。因此人群的暴露评价是风险评定中的关键步骤，也是整个风险评价工作中不肯定因素较集中的一个领域。通过暴露评价，我们可以测量或估计人群对某一化学物质暴露的强度、频率和持续时间，也可以预测新型化学物进入环境后可能造成的暴露水平。

暴露评价的关键是要首先确定与危害性有关的接触途径，然后把每一途径的接触（暴露）定量化，最后把各个途径的接触相加、计算出总接触量，即总的暴露水平，通过暴露评估，可估计每种暴露途径在总暴露中占的比例。在暴露评价中常常使用一些参考数据估算人体对各种环境介质的摄入量，表 5-1 为 EPA 推荐的一些用于人体暴露的标准参考值。

表 5-1 美国 EPA 推荐的健康风险评定用人体暴露参考值

项 目	参数值	项 目	参数值
体重		饮水量	
2～5 岁儿童	13.2kg	成人平均	1.4L/d
6 岁儿童	20.8kg	特殊情况	2.0L/d
成人	70kg	婴儿(≤10kg)	1.0L/d
寿命	75 年	食物摄入量(成人)	
外露的体表面积(成人)		总摄入量	2000g/d
一般情况下	0.20m^2	牛肉	100g/d
外露较多时	0.53m^2	牛奶、奶制品	400g/d
游泳时(中位数)	男:1.94m^2	鱼类(中位数)	30g/d
	女:1.69m^2	水果	140g/d
呼吸量		蔬菜	200g/d
8h 工作	10m^3/d	土壤摄入量	
成人平均	20m^3/d	7 岁以下儿童平均	0.2g/d
特殊情况	30m^3/d	淋浴(每 5min 约使用 150L 水)	7min

三、剂量-反应关系评定

剂量-反应关系评定是通过人群研究或动物实验资料，确定适合于人的剂量-反应曲线，并由此评估危险人群在某种暴露剂量下的危险度基准值。

剂量-反应关系的评分方法包括阈限值和非阈限值两种方法。前者用于非致癌效应终点的剂量-反应评定；后者是用来评定化学物质致癌效应的剂量-反应关系。在危险度评定过程中，常因缺乏用来预测人类反应的人群资料，而不得不用动物实验资料来进行剂量-反应评定。由于人群的实际接触水平往往远低于动物实验出现反应的剂量水平，因此从高剂量到低剂量的外推和由实验动物外推至人，就构成了剂量-反应评估的两个主要方面。非致癌物和非致突变物的剂量-反应关系评定，一般采用 NOAEL 法推导出参数剂量或可接受的日摄入量；而致癌物的剂量-反应关系评定是通过一些数学模型外推至低剂量范围内的剂量-反应关系。

1. 非致癌物的剂量-反应关系

非致癌物的剂量-反应关系评定，一般采用不确定系数法推导可接受的安全水平（acceptable safety level，ASL）。因管理目的和内容的不同，ASL 在不同的管理部门被称做参考剂量（reference dose，RfD）、实际的安全剂量（virtually safe dose，VSD）、可接受的日摄入量（acceptable daily intake，ADI）、最大容许浓度（maximum allowable concentration，MAC）或估计的人群效应阈值（estimated population threshold for human，EPT-H）等。美国 EPA 将 RfD 定义为：人群（包括敏感亚群）终生暴露后不会产生可预测的有害效应的日平均暴露水平估计值。RfD 的推导过程一般可分为两个步骤。首先，在充分收集现有的动物实验研究和人群流行病学研究资料的基础上，选择可用于剂量反应评定的关键性研究，从中确定 NOAEL 或观察到有害效应的最低剂量水平（lowest observed adverse effect level，LOAEL）。将这些值除以相应的不确定系数（uncertainty factor，UF）和修正系数（modifying factor，MF），即可计算出 RfD。RfD 的计算公式如下：

$$RfD = NOAEL \text{ 或 } LOAEL / UF(s) \times MF \tag{5-1}$$

由于许多情况下可利用的人群流行病学资料不足或缺乏，因而 RfD 的计算常依据动物实验研究结果。在一些研究中使用的动物应在一定程度上代表人的实际情况或是对受评化学物质最敏感的种属。从关键研究的数据应能导出引起统计学或生物学上有意义的有害效应增加的最低暴露水平，而且这种有害效应是最敏感的并有可能在人群中发生。RfD 作为一个参考点去估计化学物质在其他剂量时可能产生的效应。通常，低于 RfD 的暴露剂量产生有害效应的可能性很小。而当暴露剂量超过 RfD 时，在人群中产生有害效应的概率就会增加。但是，不应绝对地认为低于 RfD 的剂量是可接受的或无危险的。相反，高于 RfD 的剂量也不是不可接受的或一定会产生有害效应的。

2. 致癌物的剂量-反应关系评定

一般认为，致癌作用是无阈剂量的毒性效应。在危险度定量评定中，如果假定不存在阀剂量，这种剂量-反应关系的评定就可以在剂量-反应曲线低剂量区域设定各种外推的曲线。

致癌物的剂量-反应关系评定一般包括：①选取合适的资料；②利用高剂量向低剂量的外推模型推导低剂量暴露下可能的危险度估计值；③将由动物实验资料得出的危险度估计值转换为人的相应值。

在剂量-反应关系资料的选择上，除了要求资料数据本身有较高的可信度外，还应注意尽可能地选择人群流行病学的资料。人群资料缺乏时，可首选在一些生物反应如代谢量方面

与人最接近的动物实验资料，或者尽可能选择对该物质最敏感的种属、种系或性别的资料。动物实验的染毒途径应尽可能地与人的实际暴露相近，否则应对其可能产生的不确定性加以说明。

一般认为，致癌物在低剂量范围的剂量-反应曲线可能有三种类型：线性（linear）、超线性（supralinear）和次线性（sublinear）。

四、危险特征分析

危险特征分析是定量危险评定的最后步骤。它通过综合暴露评价和剂量-反应关系评定的结果，分析判断人群发生某种危害的可能性大小，并对其可信程度或不确定性加以阐述。危险特征分析包括综合分析、危险度分析等。

对危害鉴定、暴露评价和剂量-反应关系评定三个阶段的结果进行综合分析并作出判断是危险特征分析的第一步。危险度评价者应判断各阶段的实验动物资料与人有无关联，各阶段之间是否协调一致，有无矛盾之处，还应对暴露评价和剂量-反应关系评定阶段得出的许多估计值的假设进行总结和讨论。健康危险评定每一阶段可信度的大小直接关系到最终评价结果的可信度，因此要对整个危险评价过程中的不确定因素进行讨论，如主要假定、方法的可信性等。作为一项健康危险评定工作来说，要以人和动物两方面的资料为基础，以受评化学物质多种效应终点的剂量-反应关系为依据，充分注意一些重要的资料或数据是否充足、依据是否可靠。

所谓危险度是指人类从事某项活动后使机体受到损害、发生疾病或死亡的概率，说明的是机体接触外源性物质的后果。它的评定是毒理学的一个重要概念和工作内容。

定量的危险度分析可以针对一种或多种化学物质进行，有时还需要对暴露人群总的危险作出评估。在致癌物的危险评定中，常常要将不同长短的暴露时间转换为终身暴露时间后再进行评估。对于非致癌物的短期暴露影响，可采用将短期暴露量与 RfD 进行比较的方法。如果两者的比值小于 1，可以认为该化学物质的危险度较小。对于化学物质某种途径暴露的危险评定，一般最好采用来源于同一暴露途径的资料。如果受评化学物是全身性毒物而且不同途径的吸收是可比的，那么不同途径的外推也是可行的。

人在生活或工作中常常同时暴露于多种化学物质。目前对于多种化学物质的综合危险度评价，一般采用的方法是将每种化学物质的危险度简单相加。但致癌物和非致癌物的评价方法有所不同。致癌物的作用被认为是相互独立的，多种致癌物的综合危险度就是每个致癌物危险度相加，不考虑种属差异、癌症的类型以及致癌机理。非致癌物的评估一般采用危害指数（hazard index，HI）法。该方法假定同时暴露于阈下浓度的几种化学物质可导致一种有害效应，它的大小和各物质的暴露量（E）与 RfD 之比的和成比例。

$$\mathrm{HI}=\frac{E_1}{\mathrm{RfD}}+\frac{E_2}{\mathrm{RfD}}+\cdots \tag{5-2}$$

当 HI 大于 1 时，可以认为有一定的危险度存在。

第二节　生态风险评估

一、生态风险评估

污染物除了损害生物体外，还会对人类生态环境产生影响。生态风险评价是指用各种方

法（包括数学、物理、化学和生物学等）估计人类活动对自然环境的物理破坏，可能产生或正在产生的不良生态学效应。按照上述定义，生态风险评价不仅局限于化学物质影响的评价，还包括其他内容。但许多国家进行的生态风险评价主要仍是针对化学物质的。

二、生态风险评估过程

1983 年美国科学院国家研究委员会（NRC）首次提出了生态风险评价的要素，强调生态风险对人类健康的危害，并认为生态风险评价由 4 部分组成。

① 危害的鉴定　估计化学物质产生的影响。

② 剂量-反应评价　得出剂量和危害人类健康的数量关系。

③ 接触的表征　估计人类接触化学物质的强度、持续时间和频度。

④ 危害表征　估计特定事件对人类的影响，作为人类接触化学物质的结果。

现在实行的生态风险评价过程，与 NRC 所定义的评价模式相似，但评价所用的术语有时并不一致。生态风险评价的基本步骤如下：①确定问题；②获得必需的信息/数据；③评价潜在的风险；④评价接触的特征；⑤生态风险表征；⑥总结并提交结果。

1. 确定问题

生态风险评价的关键问题之一是确定要保护的目标和对象。与人类健康风险评价不同，生态风险评价要考虑个体、种群、群落和生态系统等若干层次的不良效应。此外，生态风险评价中所用的某些终点，也不能简单地认为与人类健康风险评价所用的终点（如癌症）相同。因为生态风险评价包括鉴别要保护的目标和对象，以及在危险和接触表征中所用的特殊方法，所以，“终点”本身这个词往往含糊不清。由于这个原因，Suter 曾建议，生态评价的终点可以分为评价终点和度量终点两类。

评价终点是环境价值，它是要保证的对象以及生态风险评价的目标或焦点。评价终点的样本包括濒危物种的保护（如大熊猫、白鳍豚）、有经济价值资源的保护（各类渔场）或水质（特别是饮用水水源）的保护。度量终点是生态学效应的表征过程中实际用到的终点。例如对某些水生生物的毒性检验可用于建立水生生物（评价终点）水质标准的基本度量终点。在某些情况下，评价和度量终点可能是相同的，例如评价终点是中国某地的喜鹊种群，那么，度量终点可以是喜鹊本身的表观效应。

2. 获得必需的信息/数据

一旦确认了评价终点，那么必须获得风险评价的必要信息和数据。生态风险评价所需要的两类基本数据是风险的数据和接触的数据。

评价化学物质的内在风险，一般在实验室进行实验。常用方法是用若干替代种进行实验，选择的应是自然界存在物种的代表，首选容易培养、容易获得、具有敏感性、有现在数据库的物种。常规生态学效应表征所用的评价终点是化学物质对死亡、生长、发育和生殖的影响。化学物质对死亡影响的度量主要是通过急性毒性试验来进行。对水生生物毒性试验来说，一般需要 4d 或更短，而对陆生生物毒性试验需要 5～14d。如果这种化学物质表现出高毒性，那么要用长期试验来测定致死效应。对生殖的影响往往通过慢性试验来进行。

在收集有关接触的信息时，主要关心接触量的大小、时间选择和持续时间。对于还没有释放到环境中的化学物质，可用预测方法（主要是用模型进行模拟）来确定。在已经鉴定出污染物的环境中，应对这种化学物质进行严格的监测，理想的方法是将模拟和检测方法结合起来。除了化学物质接触量的大小、时间选择和持久性外，还需要知道可能存在的生物类群。

3. 评价潜在的风险

评价化学物质生态风险所用的主要度量终点是生物死亡、生长、发育和生殖指标。对死亡的影响主要用 LC_{50} 或 LD_{50} 来表示。除了 LC_{50} 或 LD_{50} 外，生物对化学物质的剂量-反应关系也非常重要。由于化学物质的毒性和作用方式以及种的敏感性不同，因此存在陡峭或平缓的剂量-反应曲线，在风险评价中，知道剂量-反应曲线的斜率往往很重要，因为接触增量产生显著还是微不足道的影响就取决于剂量-反应曲线的斜率。除了死亡效应外，其他影响可用 EC_{50}（半数有效量）来表示。通常所用的 EC_{50}，一个表示对生长有影响的 EC_{50}，另一个是指使活动受抑制的 EC_{50}。对亚致死效应，结果往往表示为最大可接受毒物浓度。利用统计学可以确定最高不可见有效浓度和最低可见浓度。最大可接受浓度用最高不可见有效浓度和最低可见浓度的几何平均来计算。

在许多情况下，所测量终点可能与人们所关心的评价终点并不一致，必须从一个种的效应推断另一个种的效应，或从急性的数据推断慢性的效应。某些情况下可能缺乏评估化学物质危险的任何数据，尤其是新的化学物质。EPA 采用结构活动性关系来评价新化学物质的生态毒性。结构活动性关系必须用类似物（已有数据的化学物质）和数量结构活动性关系（毒性与物理/化学性质的数量关系，如分子量和辛醇/水分配系数间的关系）。

4. 评价接触的特征

接触评价包括：

① 确定化学物质可能进入或存在于哪一部分环境中（大气、水体、土壤和沉积物）；

② 在容纳这些化学物质的环境中，估计或测量它们的数量、浓度；

③ 鉴别哪些生物类群可能接触这些化学物质。

要评价化学物质的危害，了解有关化学物质的生命周期知识非常重要。因为环境接触可能发生在化学物质生命周期的各个阶段或其中某个阶段。

在接触评价中，必须估计最初的负载率和环境结果，包括生物和化学转移、持久性、可溶解性、挥发性和光降解作用等。接触的持续时间和强度是非常重要的。许多化学物质每天都被排放，但有的并不如此。如果接触的时间与生物生活史的关键阶段（如卵孵化阶段）相一致，那么即使不经常排放也会产生破坏。

接触评价的最终结果是估计环境浓度，可表示为浓度（mg/L）、数量（g/m^2 或 g/hm^2）、剂量（单位体重条件下，mg/kg）。此外，接触的量和持续时间也要总结。最后，接触评价要鉴别哪些生物类群可能接触这些化学物质。对某些使用在特定地理区域的化学物质，如杀虫剂，准确鉴别出哪些生物类群可能接触（包括濒危物种）是可能和必要的。对广泛使用的其他化学物质，接触的生物类群的鉴别可能是笼统的。

5. 生态风险表征

风险表征是生态危险和接触特征的综合，估计由于接触特定化学物质而发生的某些不良生态学效应。最常用的评价化学物质生态效应的风险表征方法是商或比率的方法。

$$\text{商}=\frac{\text{估计的环境浓度}}{\text{毒理学终点浓度}} \tag{5-3}$$

当商值接近或超过 1 时，说明环境中毒理终点的风险性出现。如果商值小于 1，说明风险较小。

6. 总结并提交结果

在提交的风险评价结果中，要讨论物质的毒性，包括对生长、发育、生殖的影响，说明该物质的影响对象，并提供尽可能多的信息，以便进行风险管理。

第六章　典型的有毒污染物

第一节　重　金　属

重金属由于单质或化合物具有毒性而通常被人们视为有害元素。金属元素进入环境以后，受到各种因素的相互作用，常常会在化学形态上发生变化，并在大气、水体、土壤和生物体之间不断迁移和转化。金属通过食物链的转移是一个浓缩放大的过程，这在毒理学上具有重要意义。环境中浓度很低的重金属，经过食物链的逐级转移和富集，以“植物→动物→人”的方式进入人体，大大提高了人对金属的接触量，增加了有毒金属对人体健康的潜在危害。重金属进入人体后，不易排泄，逐渐蓄积后就会引起人体生理功能的改变，导致急、慢性疾病或产生长远危害。

重金属元素在环境污染领域中一般是指汞、镉、铅、铬、镍、锌、铜、砷、铍等，最引人注意的是汞、砷、镉、铅、铬等。

一、汞

1. 汞的来源、分布和迁移

汞，俗称水银，常温下是银白色有金属光泽的液体。它在自然界的浓度不大，但分布很广。随着工业的发展，汞的用途也越来越广，生产量急剧增加，大量的汞由于人类的活动而进入环境。据统计，目前全世界每年开采应用汞约在 1×10^4 t 以上，其中绝大部分最终以“三废”的形式进入环境。

按化学形态汞可分为单质汞、无机汞和有机汞，存在的价态有 0、+1、+2 三种，三种价态之间可以互相转化。与其他金属相比，汞的重要特点在于能以零价存在于大气、土壤和天然水中。

汞及其化合物具有很强的挥发性，无论是可溶或不可溶的化合物，都有一部分汞挥发到大气中去，挥发的程度与化合物的形态、溶解度、表面吸附、大气的相对湿度等因素密切相关。有机汞的挥发性大于无机汞，潮湿空气中汞的挥发性比干空气中的大。由于汞化合物的高度挥发性，它可以通过土壤和植物的蒸腾作用释放到大气中。事实上，空气中的汞就是由汞化合物挥发产生的，而且大部分吸附在颗粒物上。

土壤、水体中的悬浮颗粒和底泥中的各类胶体对汞均有强烈的表面吸附和离子交换吸附作用。因此，气相中汞的最后归宿是进入土壤和海底沉积物。在天然水体中，汞主要与水中存在的悬浮微粒结合，最后沉降进入水体沉积物中。

汞在环境中容易发生配合作用，常见的无机配位体有 Cl^-、H_2O、OH^- 等。配位体对汞的配合作用会大大提高汞化合物的溶解度。因此，河流悬浮物和沉积物中的汞，进入海洋后会发生解吸，使河口沉积物中汞含量显著减少，但水中汞的浓度升高。

2. 汞的甲基化

1953年在日本熊本县水俣湾附近的渔村，发现了一种中枢神经性疾患的公害病，称为水俣病。经过十年的研究，于1963年从水俣湾的鱼、贝中分离出 CH_3HgCl 结晶，用 CH_3HgCl 结晶喂猫后，出现了与水俣病完全一致的症状。1968年日本政府确认水俣病是由水俣湾附近化工厂排放含汞废水造成的：大量无机汞排入水体后，发生甲基化作用，导致水中出现高浓度烷基汞，再通过食物链转移到人体，引起水俣病。在烷基汞中，只有甲基汞、乙基汞、丙基汞三种烷基汞是水俣病的致病性物质。具有4个碳原子以上的烷基汞并不是水俣病的致病性物质，也没有发现它们具有直接毒性。

甲基钴氨素是汞甲基化过程中甲基基团的重要生物来源。当含汞废水排入水体后，无机汞被颗粒物吸附，沉入水底，再通过微生物体内的甲基钴氨素转移酶进行汞的甲基化转变。

$$2HgCl_2 \xrightarrow{\text{甲基钴氨素}} CH_3HgCl + Cl^-$$

汞的甲基化产物有一甲基汞和二甲基汞。用甲基钴氨素进行非生物模拟试验证明，一甲基汞的形成速度比二甲基汞的形成速度大6000倍。但是在 H_2S 存在下，则容易转化为二甲基汞。

$$2CH_3HgCl + H_2S \longrightarrow (CH_3Hg)_2S + 2HCl$$
$$(CH_3Hg)_2S \longrightarrow (CH_3)_2Hg + HgS$$

汞的甲基化既可以在厌氧条件下发生，也可以在好氧条件下发生。在厌氧条件下，主要转化为二甲基汞。二甲基汞难溶于水，有挥发性，容易散逸到大气中。但二甲基汞容易发生光分解，故大气中二甲基汞的存在量很少。在好氧条件下，主要转化为一甲基汞。在弱酸性水体（pH=4～5）中，二甲基汞也可以转化为一甲基汞。一甲基汞是水溶性物质，容易被生物吸收而进入食物链。

3. 汞的生态效应

汞的毒性随不同的化学形态和暴露时间的长短而异。如果摄食，金属汞常常是被排泄掉的，对人体没有严重伤害；吸入汞蒸气后，汞就会由血液传送到脑，造成神经系统的严重破坏。在通常的大气汞浓度状况下，汞蒸气是不会引起人、畜急性中毒的，慢性中毒的情况也很少见。只有当空气中汞含量达到 $0.1mg/m^3$ 以上时，汞蒸气中毒现象才明显出现。但需要注意，长期吸入微量汞蒸气会引起累积性中毒。

所有的无机汞化合物，除硫化汞外都是有毒的。通过食物链进入人体后，主要蓄积在肝、肾和脑内。通过与酶蛋白中巯基的结合，抑制酶的活性，使细胞代谢发生障碍。

有机汞的毒性一般要高于无机汞。特别是烷基汞，它具有高脂溶性，在生物体内的半衰期约为70d左右，毒性比可溶性无机汞化合物大10～100倍。烷基汞中的甲基汞，毒性最大，危害也最普遍。甲基汞在体内有很大部分蓄积在脑内，侵入神经系统，破坏脑血管组织，引起一系列中枢神经中毒症状，如手、足、唇麻木和刺痛，语言失常、听觉失灵，情绪失常等。甲基汞还具有膜可溶性，能通过胎盘屏障进入胎儿组织，通过母体影响胎儿的神经系统，导致流产、死产、畸胎或出现先天性痴呆儿等。

水生生物富集烷基汞的能力很大。日本对水俣病病因的研究发现，海水中汞的含量约为0.0001mg/L，生活在此海水中的浮游生物体内含汞量为0.001～0.002mg/L，以浮游生物作为食物的小鱼体内含汞量为0.2～0.5mg/L，吞食小鱼的大鱼体内含汞量为1～5mg/L。通过食物链，烷基汞的富集系数达到了1万～5万倍。

二、砷

1. 砷的迁移与转化

砷是一种非常有害的元素。它在环境中的转化模式如图 6-1 所示。

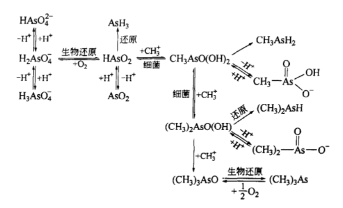


图 6-1 砷在环境中的转化模式

在天然水体中，砷的存在形态主要为 $H_2AsO_4^-$、$HAsO_4^{2-}$、H_3AsO_3 和 $H_2AsO_3^-$。它们都是水溶性的，容易随水发生迁移。在土壤中，水溶性的砷含量很低，一般只占土壤全砷的 5%～10%。这是因为进入土壤中的水溶性砷，一方面很容易与土壤中的 Fe^{3+}、Al^{3+}、Ca^{2+} 等生成难溶性的砷化物；另一方面可以和铁、铝等的氢氧化物产生共沉淀而被固定。此外，土壤中的砷大部分与土壤胶体结合，呈吸附状态，而且吸附得很牢固。由于这些原因，含砷的污染物进入土壤后，主要积累于土壤表层，很难向下迁移。

砷的生物甲基化反应和生物还原反应是它在环境中转化的一个重要过程。因为它们能产生一些可在空气和水中运动并相当稳定的有机金属化合物。但生物甲基化所产生的砷化物容易被氧化和细菌脱甲基化，又变成了无机砷化物。

2. 砷的生态效应

无机砷中三价的毒性高于五价，摄入 As_2O_3 剂量为 70～180mg 时可使人致死。需要注意的是，在生物体内不同价态的砷可以互相转化，并且无机砷在生物体内还可以发生甲基化作用，生成毒性更大的三甲基胂。

砷具有积累性中毒作用，长期接触无机砷会对人和动物体内的许多器官发生影响，如造成肝功能异常等。在服药接触砷（三价）的人群中发现染色体畸变率增加。可靠的流行病学证据表明，呼吸系统的癌症主要与接触无机砷有关。

三、镉

1. 镉的迁移与转化

镉主要以+2 价形式存在。在水体中，可分为水溶性和非水溶性两大类，水溶性镉能被作物吸收，危害较大；而非水溶性镉不易迁移，不易被植物吸收。但两者在一定条件下会互相转化。

$$Cd(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2OH^-$$

$$CdCO_3(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + CO_3^{2-}$$

镉在水体中有与配位体生成配合物的趋势。主要的无机配位体为 OH^-、CO_3^{2-}、Cl^- 等。在天然水中镉的溶解度主要受 CO_3^{2-} 或 OH^- 浓度的影响。

土壤中呈吸附交换态的镉所占的比例较大，这是因为土壤对镉的吸附能力很强，而且是一个快速过程，95%以上在10～60min达到平衡。此外碳酸钙对镉的吸附也非常强烈。

$$Cd^{2+} + CaCO_3 \rightleftharpoons CdCO_3 + Ca^{2+}$$

大多数土壤溶液中镉的主要形态为Cd^{2+}、$CdCl^{+}$、$CdSO_4$，其他的形态很少，几乎可以忽略。土壤的难溶性镉化合物，旱地中以$CdCO_3$、$Cd_3(PO_4)_2$、$Cd(OH)_2$为主要存在形态；水田中多以CdS形式存在。土壤中还有呈铁锰结合态、有机结合态的镉，但在总量中占的比例很少。

镉不是作物生长必需的元素，但是它非常容易被植物吸收，只要土壤中镉的含量稍有增加，作物体内镉的含量就会相应增高。在土壤环境中，凡是影响到镉在土壤中赋存形态的因素，都会影响镉的生物迁移，水溶性镉增加，植物体内吸收的镉量也有所增加。实验表明，水稻对水中镉的富集作用很强，各器官对镉的浓缩系数按根＞秆＞叶鞘＞叶身、稻壳＞糙米的顺序递减。当水中镉的浓度为0.0082mg/L时，糙米中镉的浓度可高达4.2mg/kg。

2. 镉的生态效应

镉是毒性极强的元素，主要通过消化道、呼吸道进入人体。受镉污染地区的大米中含有相当多的镉，长期食用“镉米”会引起慢性镉中毒。进入人体的镉，一部分与血红蛋白结合，一部分与低分子的金属巯蛋白结合，然后随血液分布到内脏器官，最后主要蓄积在肾和肝中。镉中毒症状主要表现为动脉粥样硬化性肾萎缩或慢性球体肾炎等。摄入过多的镉后，镉会进入骨质，取代部分的钙，引起骨骼软化和变形，严重的会引起自然骨折，甚至死亡。这正是日本“骨痛病”患者的典型症状。大量吸入镉蒸气会引起气管炎、支气管炎和肺水肿，并有致癌、致畸作用。灌溉水中含镉量超过4mg/L，还会影响水稻等作物的生长。

四、铅

1. 铅的分布与来源

铅是地壳中含量最多的重金属元素，在自然界中分布甚广。铅在大气中的背景浓度为0.1～1ng/m^3，但世界上大多数城市大气铅的浓度都远高于这个背景浓度，在100～3000ng/m^3。全世界每年消耗的铅量约为400万吨，但仅有1/4回收利用，其余大部分以不同形式污染环境。矿山开采、金属冶炼、汽车废气是环境中铅的主要来源。德国某冶炼厂附近土壤中的含铅量在3000mg/kg，而矿区附近严重污染的土壤中铅含量可高达5000mg/kg。含铅汽油中常加入四乙基铅作为防爆剂，在汽油燃烧过程中四乙基铅绝大部分分解成为无机铅盐和铅的氧化物，随汽车尾气排出，成为铅的主要污染源。

2. 铅的迁移转化

环境中的铅通常以二价离子的形式存在，很容易生成各类不溶性的含铅化合物。四乙基铅是铅的金属有机化合物，为无色透明液体，不溶于水，但溶于有机溶剂、脂肪和类脂质中，因而可经皮肤吸收。

土壤中可溶性铅的含量极低，这是由于铅进入土壤时，开始以卤化物形态的存在，但它们在土壤中可以很快转化为难溶性化合物，这使得铅的移动性和被作物吸收的程度都大大降低。另外，土壤中铁、锰的氢氧化物对Pb^{2+}有强烈的专属吸附能力，它们对铅在土壤中的迁移转化、铅的活性和毒性影响较大，是控制土壤中Pb^{2+}浓度的一个重要因素。

植物从土壤中吸收的铅主要是存在于土壤溶液中的Pb^{2+}，吸收后大部分积累在根部，转移到茎叶、种子中的很少。这一点与镉不同。除此以外，植物还可以通过叶片上的气孔吸收污染空气中的铅。

3. 铅的毒性

环境中的铅主要从消化道，其次从呼吸道和皮肤进入人体。进入消化道的铅，吸收率仅5%～10%，一部分进入血循环，一部分由胆汁排到肠道，随粪排出。铅进入呼吸道后，约有25%～30%被吸人体内。空气中的铅微粒，粒径大于5μm的主要沉着于鼻腔和咽喉部，小于1μm的才能到达肺泡。肺泡腔内由于CO_2的存在呈弱酸性，铅容易溶解，经肺泡弥散进入血循环或由吞噬细胞吞噬进入淋巴系统。

从现有资料来看，土壤中的铅污染经食物链引起人体铅中毒的现象极少出现。但铅是蓄积性毒物，可以稳定的、不溶性的磷酸铅形式贮存在骨骼系统中。当它们迁移到软组织时，铅可以从骨骼中释放出来，产生毒性效应。正常人血液中铅含量约为0.05～0.4mg/kg，当血液中含铅量达0.6～0.8mg/kg时，就会出现中毒症状。

铅中毒对全身各系统和器官均会产生危害，尤其是神经系统、造血系统、循环系统和消化系统，幼儿大脑受铅的损害比成人敏感得多。铅中毒对心血管和肾脏的损害常表现为细小动脉硬化，对消化系统的损害，可引起肝脏肿大、黄疸，直至肝硬化或坏死。另外，铅中毒还会影响人体的免疫功能。

五、铬

1. 铬的来源

铬在世界上的年产量约750万吨，90%用于钢铁生产，主要用于铁铬、硅铬的冶炼和生产耐火材料。在化工上重铬酸盐的用途最广，在皮革、电镀、制药、合成催化等方面铬也有广泛的用途。这些工业生产中均可产生含铬废水、废气、废渣，成为铬的重要污染源。含铬废渣堆也是一个重要的污染源。露天堆放的含铬废渣，在降水的淋溶作用下进入土壤和水体，污染环境。

2. 铬的生态毒性

铬在环境中的价态有+2、+3、+6三种。二价铬不稳定，容易氧化。三价铬最稳定，是人体必需的微量元素，当人体缺乏铬后会导致糖、脂肪或蛋白质代谢系统的紊乱。六价铬则是强氧化剂，它对生物和人体有毒性作用。在不同的环境条件下，低价铬和高价铬之间可以相互转化。

铬及其化合物通过呼吸道、消化道、皮肤和黏膜进入人体，但不同价态的铬吸收率有很大差别，六价铬比三价铬容易吸收。

不同的铬化合物也具有不同的毒性。金属铬和二价铬化合物的毒性很小或无毒；三价铬化合物毒性不大；六价铬化合物毒性最强。动物实验表明，狗经口灌入重铬酸钾6.48mg/kg可引起死亡。人口服重铬酸钾的致死剂量为3g左右。大量铬盐从消化道进入，可刺激和腐蚀消化道，引起恶心、呕吐、腹痛、腹泻、血便以至脱水。同时有头晕、头痛、呼吸急促、烦躁、脉搏加快、口唇和指甲青紫、四肢发凉、肌肉痉挛、少尿等严重中毒症状。如抢救不及时，则很快休克、陷人昏迷状态。胃黏膜有充血、炎症、溃疡现象，还会出现肾组织坏死、脑水肿、内脏器官出血等急性病变。人吸入CrO_3 0.015～0.033mg/m^3，可引起鼻出血、声嘶、鼻黏膜萎缩；吸入重铬酸盐0.045～0.5mg/m^{3}或铬酸0.1～1.5mg/m^{3}可出现胃和十二指肠溃疡、肝肿大等中毒症状。

铬对皮肤的急性毒性表现为铬对皮肤的刺激和腐蚀作用，它会引起急性皮肤糜烂和变态反应皮肤炎。

铬化合物除具有急性毒性外，还具有慢性毒性。铬对人的慢性毒性作用随侵入途径不同

而异。经呼吸道侵入的铬对呼吸道有刺激和腐蚀作用，可引起鼻炎、咽炎、支气管炎。皮肤长期接触铬化合物会引起接触性皮炎或湿疹。铬酸雾还对眼结膜有刺激作用，引起流泪。长期接触铬盐粉尘或铬酸雾，除损害皮肤黏膜外，还会发生全身性影响，出现头痛、消瘦、贫血、消化不良、肾脏损害、支气管哮喘、肺炎、神经衰弱或植物神经功能紊乱等，高血压、高血脂、冠心病的发病危险也增大。

铬还具有“三致”作用。六价和三价铬均有致癌作用，致癌作用与铬化合物的种类有关，溶于酸不溶于水的铬化合物被认为是最危险的。另外，三价铬可通过胎盘屏障，抑制胎儿生长并产生致畸作用。有研究报道指出，六价铬有较强的致突变作用，而三价铬则较弱。六价和三价铬化合物还会诱发细胞染色体发生畸变。

第二节　有毒有机物

一、酚类

1. 来源和性质

酚类是指苯环或稠环上带有羟基的化合物，总数有几百种之多。最简单的是苯酚C_6H_5OH，它的浓溶液对细菌具有高毒性，被广泛用作杀菌剂、消毒剂。酚类化合物是有机化学工业的基本原料，应用十分广泛。

酚类污染主要发生在水体中。水体中酚污染物主要来源于工业企业排放的含酚废水；大气中的酚主要来源于炼焦、炼油、生产煤气、制酚和应用酚作原料的生产过程，污染水体和农田土壤的酚挥发后也会进入大气，造成污染；大气中的酚又可随雨雪降到地面，再次进入土壤表层或水体。此外，动物、植物和微生物的代谢和腐败等也能产生少量酚。

酚类化合物都具有特殊的芳香气味，化学性质主要取决于苯环上羟基的位置和数目，它们通常具有高溶解度（水中），相对较低的蒸气压。对氯代酚来说，随着芳香环氯代程度的增加，化合物的溶解度降低，挥发性下降。例如五氯代酚的溶解度仅为14mg/L。影响酚类化合物迁移转化的主要因素是生物降解作用和光解作用，吸附和生物富集作用的影响通常很小（高氯代酚例外），挥发、水解和非光解氧化作用也不是重要的迁移转化过程。

2. 毒性

水体受酚污染后会严重影响水产品的产量和质量，水体中低浓度酚就能影响鱼类的洄游繁殖，浓度为0.1～0.2mg/L时鱼肉有酚味，浓度更高时可引起鱼类大量死亡，酚及其衍生物对鱼类和藻类引起急性毒害的浓度范围在0.3～500mg/L（96h，LC_{50}）。

对人体来说，酚类物质属高毒物质。长期饮用含酚水可引起头昏、出疹、瘙痒、贫血及各种神经系统疾病。体内过量摄入时会出现急性中毒症状，如引起腹泻和口疮等。

苯酚或大多数氯代酚可能对人体并没有致癌和致畸作用，但对各种细菌和酵母菌有显著的致突变作用。甲基衍生物是致癌和致突变的，而多数硝基酚无致癌性有致突变性。

二、多环芳烃

多环芳烃（PAH）是一类广泛存在于环境中的有机污染物，也是最早被发现和研究的化学致癌物。1930年Kennaway第一个提纯了二苯并[*a*,*h*]蒽，并确定了它的致癌性。1933年Cook等从煤焦油中分离出多种多环芳烃，其中包括致癌性很强的苯并[*a*]芘。1950年Waller从伦敦市大气中分离出了苯并[*a*]芘。后来又陆续分离、鉴定出多种致癌的多环

芳烃。

多环芳烃（PAH）是指两个以上苯环连在一起的化合物，如图 6-2 所示。两个以上的苯环连在一起可以有两种方式：一种是非稠环型的，即苯环和苯环之间由一个碳原子相连，如联苯、联三苯等；另一种是稠环型的，即两个碳原子为两个苯环所共有，如萘、蒽等。

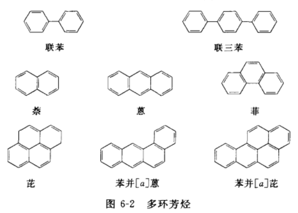


图 6-2 多环芳烃

1. 多环芳烃的来源与分布

在人类出现以前，自然界就已存在多环芳烃。它们来源于陆地和水生植物、微生物的生物合成，森林、草原的天然火灾，以及火山活动。由于细菌活动和植物腐烂所形成的土壤 PAH 本底值为 100～1000μg/kg。地下水中 PAH 的本底值为 0.001～0.01μg/L。淡水湖泊中的本底值为 0.01～0.025μg/L。大气中苯并[a]芘（B[a] P)的本底值为 0.1～0.5ng/m^3。

多环芳烃的人工污染源很多，它们主要是由各种矿物燃料（如煤、石油、天然气等）、木材、纸以及其他含碳氢化合物的不完全燃烧或在还原气氛下热解形成。应该特别指出的是家用炉灶排放的烟气中多环芳烃的成分更多，污染更为严重。此外，烟草焦油中亦有相当数量的 PAH。此外，据研究，食品经过炸、炒、烘烤、熏等加工后也会产生多环芳烃。如北欧冰岛人胃癌的发生率很高，与当地居民爱吃烟熏食物有一定关系，当地烟熏食物中苯并[a]芘的含量，有的每千克高达数十微克。

2. 多环芳烃的迁移和转化

由于 PAH 主要来源于各种矿物燃料及其他有机物的不完全燃烧和热解过程。这些高温过程形成致癌性的 PAH 大多随着烟尘、废气被排放到大气中。释放到大气中的 PAH，总是和各种类型的固体颗粒物及气溶胶结合在一起。在较低层的大气中直径小于 1μm 的粒子可以滞留几天到几周，而直径为 1～10μm 的粒子则最多只能滞留几天，大气中 PAH 通过干、湿沉降进入土壤和水体以及沉积物中，并进入生物圈。

水体中的多环芳烃主要来源于各类工业废水、大气沉降物、沥青道路的径流及污染土壤的渗滤液等。多环芳烃的水溶性和蒸气压都很小，进入水体后容易被水中悬浮粒子或沉积物所吸附，仅少量呈溶解态。多环芳烃在水生生物中的浓度虽然比水中浓度要高几个数量级，但与沉积物中的浓度相比还是较低的。低相对分子质量 PAH 通过沉积、挥发、微生物降解等过程从水相中迁出；高分子量的 PAH 主要通过沉积和光化学氧化过程发生迁移和转化。此外，PAH 可与水中存在的胶体形成复合物，并以此形式在整个天然水系中迁移。因此，曾在远离密集人群活动的海洋生物体中检测到 PAH。

存在于大气中的 PAH 较容易发生化学氧化和光化学氧化，如苯并[a]芘在光和氧的作

用下，可在大气中形成1,6-醌苯并芘、3,6-醌苯并芘和6,12-醌苯并芘。表层水中的苯并[a]芘受光化学降解的能力主要取决于水中溶解氧浓度、温度和太阳光在水面上的辐射强度。在水体下层光化学降解能力显著减弱，至于被吸附在沉积物中的PAH，其光化学降解可以忽略。

多环芳烃也可以被微生物降解。存在于土壤、污泥、海水中的微生物能对PAH起降解作用，降解反应按一般芳烃化合物的降解机理进行，先引入两个羟基，使PAH转为二酚再开环。此后，对低分子量PAH可彻底降解转化为CO_2和H_2O；对高分子量PAH则能生成各种代谢物酚和酸。多环芳烃在沉积物中的消除途径主要靠微生物降解。

在哺乳动物的肝、脊椎动物或非脊椎动物的其他器官中存在一种“多功能氧化酶(MFO)”，PAH能在这种酶的作用下降解，但由此产生的中间产物是具有致癌和致畸作用的芳烃氧化物，进一步降解才可转化为低毒产物。

3. 多环芳烃的毒性

多环芳烃类化合物具有高分子量和低极性，大多数是水溶性很小的物质，但如果水中存在阴离子型洗涤剂（如月桂酸钾）时，溶解度可提高10^4倍。含2～3个环、低分子量的PAH（萘、芴、菲、蒽）有较大的挥发性，对水生生物有较大毒性；含4～7个环的高分子量的PAH，虽然不显示出急性毒害，但大多具有致癌性。

多环芳烃及其衍生物中很多具有致癌和致突变性，而且致癌性和致突变性之间有很好的相关关系。表6-1列举了某些致癌和不致癌的多环芳烃。除致癌性外，多环芳烃还可能损伤造血系统和淋巴系统。

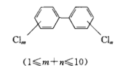
表 6-1　多环芳烃的致癌性

致癌或可能致癌的化合物	苯并[a]芘，苯并[e]芘，苯并[a]蒽，苯并[a]荧蒽，苯并[b]荧蒽，苯并[j]荧蒽，苯并[k]荧蒽，苯并[a]芴，芴，芘等
不致癌化合物	苊烯、蒽、荧蒽、萘、菲

三、多氯联苯

1. 多氯联苯的来源、分布和性质

多氯联苯是一组由多个氯原子取代联苯分子中的氢原子而形成的氯代芳烃类化合物，如图6-3所示。从理论上计算，多氯联苯的全部异构体有210种。由于PCBs的理化性质稳定，用途广泛，已成为全球性的环境污染物。



$(1 \leqslant m+n \leqslant 10)$

图 6-3　多氯联苯

多氯联苯的纯化合物为晶体，混合物为油状液体，一般工业产品均为混合物。低氯代物呈液态，流动性好。随着氯原子数的增加，黏稠度也相应增加，呈糖浆或树脂状。PCBs的物理化学性质高度稳定，耐酸、耐碱、耐腐蚀和抗氧化，对金属无腐蚀，耐热和绝缘性能好。加热到1000～1400℃才完全分解。除一氯代物、二氯代物外，均为不可燃物质。PCBs难溶于水，纯多氯联苯的溶解度在很大程度上取决于分子中取代的氯原子数，随着氯原子数的增加，溶解度降低。

常温下 PCBs 的蒸气压很小，难挥发。但 PCBs 的蒸气压受温度影响很大，还与分子中氯的含量有关，氯含量越高，蒸气压越小，挥发量也越小。

PCBs 被广泛应用于工业和商业领域已有 40 多年的历史，它可作为变压器和电容器内的绝缘体；在热传导系统和水力系统中作介质；在配制润滑油、农药、油墨、复写纸、胶黏剂、封闭剂等作添加剂；在塑料中作增塑剂。在使用和处理过程中，PCBs 进入环境中，造成对环境的污染。

由于多氯联苯的挥发性和它在水中的溶解度很小，故多氯联苯在大气和水中的含量较少。例如，美国大气中 PCBs 的浓度通常在 1～10ng/L，PCBs 在水中最大残留量很少超过 2ng/L。由于 PCBs 易被颗粒物所吸附，故在废水流入河口附近的沉积物中，PCBs 的含量可高达 2000～5000μg/kg。

2. 多氯联苯在环境中的迁移转化

PCBs 在加热过程中产生挥发，通过挥发进入大气，然后经干、湿沉降转入湖泊和海洋。转入水体的 PCBs 极易被颗粒物吸附，沉入沉积物，使 PCBs 大量存在于沉积物中。虽然近年来 PCBs 的使用量大大减少，但沉积物中的 PCBs 仍然是今后食物链污染的主要来源。水生植物通常可从水中快速吸收 PCBs，富集系数高达 1×10^4～1×10^5。通过食物链的传递，鱼体中 PCBs 的含量约在 1～7μg/kg 范围内。在某些国家的人乳中也检出一定量的 PCBs。

多氯联苯由于化学惰性而成为环境中的持久性污染物。它在环境中的主要转化途径是光化学分解和生物转化。研究表明，从单氯到四氯代联苯均可能被微生物降解，而高取代的多氯联苯不易被生物降解。

PCBs 除了可在动物体内积累外，还可通过代谢作用发生转化。转化速度也是随分子中氯原子的增多而降低。含四个氯以下的低氯代 PCBs 几乎都可被代谢为相应的单酚，其中一部分可进一步形成二酚；含五氯或六氯的 PCBs 同样可被氧化为单酚，但速度相当慢；含七个氯以上的 PCBs 则几乎不被代谢转化。

3. 多氯联苯的毒性和生态效应

水中 PCBs 浓度为 10～100μg/L 时，会抑制水生生物的生长；浓度为 0.1～1.0μg/L 时，会引起光合作用减少。而较低浓度的 PCBs 就可改变物种的群落结构和自然海藻的总体组成。鸟类吸收 PCBs 后可引起肾、肝的扩大和损坏，内部出血，脾脏衰弱等。PCBs 还可使水中家禽的蛋壳厚度变薄。PCBs 对哺乳动物的肝脏可诱导出一系列症状，如腺瘤及癌症等。

PCBs 进入人体后，可引起皮肤溃疡、痤疮、囊肿和肝损伤、白细胞增加等症。除了可致癌外，PCBs 还可以通过母体转移给胎儿，引起胎儿畸形。所以当母体受到亲脂性 PCBs 污染时，婴儿比母体遭受的危害更大。

四、二噁英

在城市固体废物或某些含氯有机物焚烧过程中会产生二噁英的环境污染物，这类有机污染物是目前为止发现的毒性最强的物质。二噁英类物质的毒性、稳定性和不溶于水的特性，决定了此类物质对人类和周围环境存在直接和间接的巨大危害。

1. 环境中的来源和性质

二噁英类分子的结构如图 6-4 所示，由 1 个或 2 个氧原子连接 2 个被氯取代的苯环，一个氧原子连接的称为多氯二苯并呋喃（PCDFs），二个氧原子连接的称为多氯二苯并二噁英（PCDDs）。每个苯环上可以取代 1～4 个氯原子，共有 200 多种异构体，统称为二噁英类。

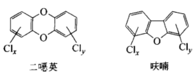


图 6-4　二噁英类分子结构简图

焚烧城市固体废物或野外焚烧垃圾是这类污染物的主要来源。例如，存在于垃圾中的某些含氯有机物在焚烧过程中可能产生酚类和强反应性的氯、氯化氢等，从而成为进一步生成二噁英类化合物的前驱物。据报道，大型焚烧炉烟气中的颗粒物含 PCDDs，浓度为 45～200μg/kg，这些含有 PCDDs 的颗粒物随废气一起在大气中扩散。除生活垃圾外，燃料、枯草残叶（含除草剂）、氯苯类化合物燃烧和森林火灾中也会产生二噁英类物质。

在氯酚、多氯联苯类化学品和某些农药（如 2,4,5-T）的生产过程中，PCDDs 和 PCDFs 常常是混在产品中、无利用价值的副产物，所以在这些生产企业的废水、废渣中往往含有二噁英，它们随排污进入水体或土壤环境。污染还起源于一些意外事故，如 1970 年在美国密苏里，为了防止扬尘，在道路和某赛马场喷洒含 PCDDs 的废油，污染事故发生后政府耗资 1 亿美元处理善后，期间还焚烧了全部受污土地。

所有的 PCDDs 和 PCDFs 化合物均为固体，具有很高的熔点、沸点和很小的蒸气压。它们大多难溶于水，易溶于油脂，容易被土壤、水中的沉积物和大气中的飞灰所吸附。PCDDs 和 PCDFs 具有很高的热稳定性、化学稳定性和生物化学稳定性，容易被生物富集，生物浓缩系数高达 10^4。人体 98%的二噁英是通过食物链进入的，它在生物体内的半衰期约为 1～10 年。

2. 毒性

在二噁英中，2,3,7,8-TCDD 的毒性最强，被世界卫生组织国际癌症研究所定为 1 级致癌物，其他多氯联苯二噁英、非氯代联苯二噁英和多氯联苯呋喃为 3 级致癌物。

二噁英可以使动物中毒死亡。PCDDs 和 PCDFs 的毒性等级属极强毒性。2,3,7,8-TCDD 对雄豚鼠的 LD_{50} 为 0.6μg/kg。中毒特点为染毒几天内出现严重的体重丢失，伴随肌肉和脂肪组织的急剧减少。低于致死剂量的染毒也可引发体重减轻，而且呈剂量-反应关系。

二噁英毒性的一个特征标志是出现氯痤疮，还会引起实验动物的胸腺萎缩，通过将婴儿胸腺移植到小鼠进行研究表明，人类胸腺也是二噁英的敏感器官。

二噁英不仅具有致癌性，而且具有免疫和生殖毒性。2,3,7,8-TCDD 对动物具有极强的致癌作用，最近的流行病学研究也提示人群接触 2,3,7,8-TCDD 及其同系物与人群癌症的总体危险性增加有关。2,3,7,8-TCDD 有强烈的胚胎毒性和致畸作用，同时还是一种环境激素，人体接触这类物质后，男性生殖能力有发生改变的潜在危险性。

五、农药

农药不仅包括杀虫剂，还包括除草剂、杀菌剂、杀线虫剂、杀螨剂、动植物生长调节剂、灭鼠剂等。目前，全世界范围年产农药约 200 多万吨，种类达 1500 种之多（大量生产又广泛应用的约有 300 种）。从 20 世纪 40 年代被广泛应用以来，累积已有数千万吨的农药散入环境，大部分进入了土壤。由于农药在环境中残留的持久性，尤其像 DDT 类农药对生态环境产生了许多有害影响，如降低浮游生物的光合作用，使鸟类不能正常生长和繁殖，害虫获得抗药性，益虫、益鸟大量减少等。所以，农药污染已经成为全球性的环境问题。

1. 农药在环境中的迁移与分布

农药在生产与使用过程中可导致环境污染，然而农药的污染不一定局限在生产与使用该农药的地区，它的分布可以说是全球性的，特别是那些难以转化与降解的农药更是如此。

（1）农药在土壤中的迁移与分布

农药在农田上大面积施用，首先使土壤受到污染。黏附在作物上的农药量一般只有30%左右，其余大部分散落到土壤中。使用除草剂、用浸种、拌种等方式施药，更是直接将农药施入土壤中。此外，雨水也会挟带、冲刷植物表面的农药进入土壤。

农药在土壤中的迁移一般通过大量流动和扩散两种作用。大量流动作用系由外力造成，如农田土壤翻耕引起的农药移位，地表径流和土壤水渗滤淋溶引起的农药迁移等。扩散作用则与土壤性质有关。吸附作用对农药迁移行为的影响最重要。一种农药可以通过以下一种或几种机理被吸附固定在土壤中：物理吸附、化学吸附和配位作用；也可通过非吸附机理固定。

农药进入土壤生态系统后，也会发生一系列的变化。一是农药的非生物降解，这是消除土壤中残留农药的重要途径，它包括化学水解、光化学分解和氧化还原等；另外一种是生物降解，在农药的降解过程中，生物因素是极为重要的，通过生物降解可以将农药分解为无机物，而且速度快。

（2）农药在水体中的迁移与分布

农药污染水体的主要途径有①直接施人水体，②从含有农药的土壤迁移而来，③农药厂排污。从1995年中期开始广泛检测环境中农药污染状况以来，全世界主要河流及湖泊都发现有农药的存在。水体中最为多见的农药是有机氯农药，DDT、DDD、DDE最常见。此类农药溶解度极低，常吸附在颗粒物上，逐步沉降后富集在河流、湖泊的底泥中。

借助毛细管作用与重力作用，土壤渗滤液向侧面和下层运动。水中农药如果未被土壤吸附或生物降解的话，就有可能逐步迁移到地下水层，使地下水受到污染。

（3）农药在大气中的迁移与分布

在喷洒农药时，有相当一部分农药会直接漂浮在大气中；附着在作物表面或落于土壤表层的农药也有一部分蒸发进人大气，这些都是造成农药大气污染的原因。大量农药进人大气后，在气流作用下，可以从施药区到非施药区，进行重新分配。农药气体和微粒由对流带至高空凝结，再被气流送至远方，从而使南北极地区也出现农药污染。农药在大气中迁移的同时，还发生各种降解，降解的主要途径是光分解。

（4）农药在生物间内的转移和分布

土壤中的农药可通过如下途径进人各类生物体内：

- 土壤→陆生植物→食草动物；
- 土壤→土壤中无脊椎动物→脊椎动物→食肉动物；
- 土壤→水中浮游生物→鱼和水生生物→食鱼动物；

比较起来，随雨水、灌溉水排人水体的农药能对生物产生最直接的危害。多数农药具有很强的脂溶性和很弱的水溶性，能通过食物链在生物体内高度富集。如DDT农药，由于生物富集，它在居于食物链末端的生物体内的浓度比最初环境中的浓度高出了数百万倍，对生物体构成了严重的危害。

2. 农药的毒性

急性农药中毒包括职业性中毒、用农药自杀或他杀、误服、误用引起的。从1951年到1990年至少发生过184起大规模的急性农药中毒事件，共有病人24731人，死亡1065人。其中经食物引起的83起，皮肤接触的26起，呼吸道接触的16起，其他方式接触的23起。

引起急性中毒的农药有有机磷、有机氯、有机汞、氨基甲酸酯类。

根据流行病学调查研究的结果，农药引起的长期临床效应主要有：①烷基汞引起运动、感觉和中枢神经系统损害；②铵盐引起多种神经疾病与中枢神经系统损害；③含砷农药引起皮炎；④二溴氯丙烷引起男性不育；⑤开蓬（杀虫剂）引起脑及末梢神经和肌肉综合征等。

除了上述已经确证的长期临床效应外，还有引发肿瘤、再生障碍性贫血、影响生育机能等方面的报道。

第二篇　危险废物的收运管理



第七章　危险废物的最小化

1984年美国国会通过的"《资源保护与回收法》的危险固体废物修正案"中，将尽最大可能的减少或消除有害废物的产生，即废物最小化作为法定的危险废物管理的一项专门政策。另外，《广义环境效应赔偿和责任法》的实施，要求产生废物的企业设法降低其对环境的危害，这使得用于废物处理（或最小化）的费用日增，废物最小化已日趋具有经济上的吸引力。自此，对于工业生产过程中危险废物的处理，由20世纪60年代的废物倾倒和处理、经过70年代的废物现场处理，演变为80年代开始的废物最小化历程。

第一节　概　　述

一、危险废物污染防治层次

美国的危险废物污染防治由四个层次构成，按照优先顺序排序为：①源头减量；②循环利用；③处理；④最终处置。在此基础上，美国联邦环境保护局（EPA）提出了危险废物管理的推荐方案（见图7-1）。按此推荐方案，源头减量为危险废物污染防治的首选方法。

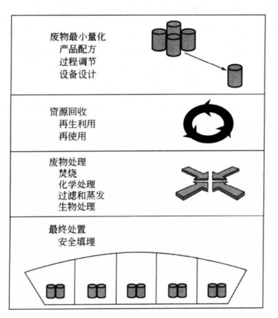


图7-1　美国EPA危险废物管理推荐方案

同时，美国EPA制订的《污染防治政策声明》及《废物最小化国家方案》中，将废物

源头减量和循环利用作为切实可行的污染防治措施和废物最小化的基本方法，积极地向企业、组织以及个人推荐。由于废物在源头即被减量和循环利用，后续处理和最终处置的废物量相应就会减少，排放到环境中去的废物量也必然会减少，同时还能给企业带来一定的经济效益。例如，美国涂料油漆制造企业，由于95%的废水得到了循环利用，每年节省开支达375000美元。因此，危险废物污染防治应首先考虑源头减量，其次是循环利用。处理和最终处置虽然必不可少，但必须在废物最小量化的基础上进行。

二、废物最小化概念

废物最小化（waste minimization，WM）按EPA的现行定义包括排放源的减少和废物循环利用两部分，可由图7-2来说明。



图7-2 废物最小化定义

排放源减少是指为减少或消除危险废物的产生所进行的努力。

再生和回收是指某材料已被利用，或被重新利用，或者被回收了。其中“已被利用或重新利用”，是指：①用它作为生产原料的一种组分（包括作为中间体）生产某种产品；②因具有某些特殊功能而作为某种商业产品的有效替代物。某种材料“被回收”是指它被处理成某种有用的产品或被再生，例如从废电池中回收铅，以及废溶剂的再利用。

三、废物最小化技术

废物最小化技术包含了排放源的减少和废物循环利用两大分支，就循环经济的理念而言，危险废物的源减量比循环利用更为重要。废物最小化技术可以通过一系列实施方法和途径来实现，如图7-3所示。对于排放源的减少可以采用产品变更，原材料改进、技术改进、好的操作实践等方法；再生和回收可以通过用和重用、回收的途径。

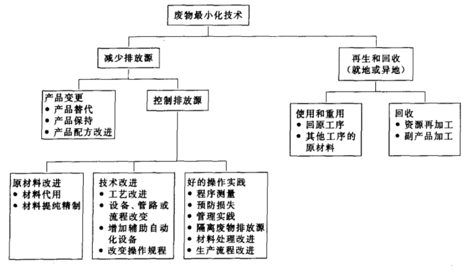


图7-3 废物最小化技术

危险废物最小化的概念适用于任何产生危险废物的工艺过程。对于各级政府，应通过经济和其他政策措施促进企业清洁生产，防止和减少危险废物的产生。企业应积极采用低废、少废、无废工艺，禁止采用《淘汰落后生产能力、工艺和产品的目录》中明令淘汰的技术工艺和设备。对于企业，只要是符合现行的最小化目标，只要不危及未来的环境和人类健康，应尽可能地减少危险废物的产生，或进行处理、贮存或处置。减少危险废物包括企业所从事的一切工作中有助于减少危险废物排放量及降低危险废物毒性的措施。

第二节　危险废物的源头控制

建立危险废物最小化战略的第一步是对废物产生过程进行审核。而对废物进行审核过程中最关键的问题是“这种废物为什么会产生?”，即在寻求解决废物污染的方法之前必须先了解废物的产生源。一旦搞清了这些废物产生的缘由，就可以着手系统地制定污染控制的方案。如通过了解有多少原料运到生产厂家和有多少成为废物之后，就可以决定先专注于处理哪一个厂家和哪一种废物。

通过废物审核的前几个步骤，建立一个较为综合的废物管理等级系统，即第一为源减量，第二为废物交换，第三为循环利用，第四为处理处置。

危险废物源头控制的措施包括先进的操作技术、生产技术改造、原料输入物的控制和产品的改变。

一、先进的操作技术

先进的操作技术是指公司用于废物最小化的程序、行政和制度上的措施，是应用于生产操作中的主观方面。作为有效改进措施和先进管理实践，许多措施在工业中已得到广泛的应用。实施先进操作技术花费甚少，因此投资回收较快。这些操作技术能在工厂的各个方面得到实施，如生产系统、设备维护保养系统、原材料和产品贮运系统。先进操作技术包括废物最小化程序、员工的参与、材料流转和库存情况、预防物料损失、废物隔离、成本统计核算和生产调度计划等全过程的最优化。

1. 废物最小化程序

《资源保护与回收法》（RCRA）要求，“危险废物产生企业必须采取恰当的程序，力求是生产过程产生的废物的量和毒性减低到经济上切实可行的程度。”废物最小化程序是为系统地减少废物产生而建议的一系列有组织的、综合性的和持续性的工作程序。对整个系统而言，最小化程序的构成要素包括若干废物最小化专项设计、建立在废物最小化评价基础上的减少废物的具体实施方案。废物最小化程序应当体现企业管理部门对废物最小化的政策和方针目标，同时该程序也应在废物最小化方面体现出企业的努力和经营哲学。该程序的主要目标是减少乃至消除废物的产生，提高企业的生产效率。

2. 员工的参与

它包括雇员的培训、精神鼓励和物质奖励，以及其他能促进雇员自觉地为减少废物而努力的方法。通过培训达到：①安全操作；②材料的正确处理；③关于有关废物产生和处置的经济环境影响；④检查有害物质排放；⑤紧急事故的处理；⑥工具的安全使用。

3. 材料流通和库存情况跟踪

它是为了减少因材料错误流通，过期失效和贮存不当引起原材料的不当损耗而采取的程序。其内容是：

① 避免物料的过分购买；

② 只有在检查后再接收物料；

③ 防止库存中存储的物料超过规定的时间；

④ 仔细阅读物料的有关详细说明；

⑤ 将过期的物料退回给供应商；

⑥ 对过期物料的可用性进行试验和检测；

⑦ 正确地在所有的物料容器上贴上标签；

⑧ 建立人工操作系统来分发化学药物与收集废物。

4. 预防物料损失

预防物料损失是为避免和减少因设备泄漏而使物料流失的可能性。通常，长期的小量泄漏损失是难以发现的，但这会造成大剂量的危险废物的产生。物料流失防止程序如下：

① 使用专用槽和管道；

② 保证所有的槽和管道的物理强度；

③ 为所有的槽和管道安装监测报警系统；

④ 为装卸运输操作制定书面制度；

⑤ 禁止操作者绕过报警装置或连锁系统进行操作；

⑥ 禁止操作者擅自改变生产过程的操作点；

⑦ 当系统发生泄漏或不能正常工作时必须分离该出错的装置和生产线；

⑧ 为收集漏液设备安装连锁报警装置；

⑨ 使用密封泵和密封阀，并对系统中所有的阀门进行适当的规划布局；

⑩ 评估物料的损失量与其实际价值；

⑪ 为底下贮存槽安装检测漏的设备。

5. 废物的隔离

废物的隔离是通过预防危险废物和一般废物混合而减少危险废物的排放量。将一般的废物与危险废物分开存放可以使危险废物的处置量降低。回收者与废物交换的中间商也乐意接收未被其他物质所污染的废物。废物隔离的操作应当注意以下几个问题。

① 不允许将危险废物与非危险废物混合存放。

② 将危险废物与致污物分开存放。

③ 将液体废物与固体废物分开存放。

6. 成本统计核算

指直接向责任车间和班组分摊废物处理或处置费用的程序。此程序可以使责任车间班组主动关心废物处理或处置效果，通过经济杠杆推动废物的最小化。合理地规划批量生产过程，有助于设备清洗频率，使废物产生量减少。

7. 生产调度计划

生产调度计划采取如下措施，将有助于废物的减量化。

① 尽量按最大批量生产。

② 使设备趋向以生产同类产品为主。

③ 改变批量生产顺序，使清洗次数达最少（例如从浅色的至深色的投加物料）。

④ 合理安排生产，使清洗次数达最少。

合理的维修保养也可以削减生产损失，降低工厂设备的停工时间，同时可以防止由于机器设备故障而引起的废物泄漏。

二、生产技术改造

生产技术改造主要指改变生产过程的工艺和设备，以实现废物减少的目的。技术改造的范围包括生产工艺的改变、工艺操作条件的改变和设备的自动化。

创新技术经常被用于开发新的工艺过程来制造相同的产物而减少废物的产量。工艺过程的重新设计包括在现有的过程中加入新的操作单元或者是用新科技的产品来取代过时的操作系统。

对工艺操作条件的变化包括对温度、压力、反应时间、流量等工艺参数的调整，这些改变通常是最容易、最便宜的减少废物产生的方法。通常工艺过程在最佳参数的设定下可以达到最高效率，同时产生较少的废物。

生产过程的自动化是通过装备生产效率的提高来实现废物的最小化，生产过程的自动化也包括了生产设备管路等流程的自动化。

三、原料输入物的控制

原料输入物的控制包括使用物料的纯化、原物料的取代和物料的稀释。

物料的纯化是使一些不纯的物质和杂质从整个生产过程中去除。如去离子水在电镀中的运用，乙烯二氯化物制造过程中用纯氧代替空气在氧氯反应器中反应等。

毒性比较低或较为环保的物料应逐步代替原有的毒性原料。在工业中的运用示例有用磷酸盐代替重铬酸盐作为冷却水的腐蚀抑制剂；用非氰化物代替氰化镉作为电镀药水。

在原料输入物的改变中，也可采用稀释的办法。稀释的一个例子是在清洁过程中用稀释的溶液清洗以减少洗液的排放量。

四、产品的改变

制造业通过产品改变，以达到因产品的使用而产生的废物排放量的减少目的。它包括产品替代和产品配方的变更。

对最终产品的绿色设计，可以对产品的制造过程和原料的使用进行最根本的改变，这将从根本上降低危险废物的生成量。例如以水为底基的涂料代替以溶液为底基的涂料，可以减少含有危险废物的毒性溶液的产生，同时也将减少对大气的有机物排放量。

产品配方更改是指通过产品原料组分的改变以减小危险物的浓缩积聚。对产品生成过程进行重新的绿色设计，可以降低产品中含有危险物质的量，也就是减少了产品生命周期循环中危险废物的生成量。在生产过程中使用较少的危险物质可以减少整个生命循环里的危险废物的产生量。

Dow 化学公司通过对产品包装的改革实现了减少废物的生成量。该公司生产的一种可溶性的粉末状杀虫剂，在园艺方面有着很广泛的应用。该产品通常是装在 2L 金属罐里出售的。这种罐头在处置之前必须先去除污染，这就造成了危险废物。现在 Dow 化学公司使用一种 4 盎司❶容积的水溶性袋子来包装该杀虫剂。在使用时只要将其投入水中，包装会直接溶于水，不会对环境造成任何污染。

---

❶ 1 盎司=28.3495g，全书同。

第三节　危险废物的交换

一、概述

废物交换（waste exchange）是危险废物循环再用过程的媒介，经过废物交换媒介的作用，危险废物再次进入了生产过程的物质循环，由废物转变为原料，成为有用而廉价的二次资源，从而实现了危险废物的资源化利用；其次，通过危险废物的交换，把危险废物委托给有资质的专业处置单位代为处置，既节省了危险废物产生单位的污染治理投资，又可以使危险废物得到安全、有效的处理处置，实现无害化和减量化。

废物交换为危险废物的循环利用提供了一种机制。通常废物交换的目的是对废物产生者与循环利用这些废物的单位进行协调。废物交换的优点是减少了废物的处置费用，减少了废物的处置数量，减少了对自然资源的需求，提高了废物的潜在价值。

废物交换最早出现于第二次世界大战期间，用于保护宝贵的资源和设备。1942 年，在英国建立了最早的废物交换机构——国际工业材料回收协会。1972 年，废物交换的思想再度出现在欧洲。同年，欧洲化学工业成立了两个废物交换所，比利时化学工业联盟和荷兰化学工业协会。很快，欧洲、北美等地的许多国家相继接受了这种思想，仅在美国、加拿大就成立了 320 多家废物交换机构，形成了北美废物交换网络。中国是近十年才开始接受这种思想，一些省市固体废物管理中心已开展这方面的工作。

美国芝加哥一家 JOY 资源回收科技公司，回收电线、电缆和电子产品废物，他与许多大公司例如摩托罗拉、IBM 等公司签有合作协议，1996 年处理了 1.5 亿千克的固体废物，获得上亿美元的利润。废物经解体、分选，最后不能回收的只剩下不到千分之一。

美国 Laid Law 环境服务公司是一家国际性公司，总部位于南卡罗来纳州的哥伦比亚（Columbia）市，在工业和危险废物市场方面，每年的收益都超过 9 亿美元，主要提供工业废物和危险废物管理、处理和处置服务。

二、废物交换的定义

废物交换直观地说就是以古老传统的“以物易物”方式并结合“物尽其用”的原则，化腐朽为神奇。亦即是西方人士所阐述的“One man's garbage，another man's gold”的意义一样。它指的是某一工业的输出废料符合另一工业产品原料的要求，废物可重新再利用。

实现废物交换一般需要建立一个“废物交换系统”。它的运作常会因所采取的作业方式、参与工作内容及服务性质等不同而有所差异。“废物交换中心”可由政府、学校、商会、基金会或私人公司等机构经营，有营利性或非营利性两种。危险废物的废物交换行业中，进行交换的废物包括废溶液、废油、浓酸浓碱和催化剂等。对废物交换也有一定的限制如运输路程、交换物的纯度、废物供给者与需求者的可信度等。

三、废物交换类型和模式

废物交换一般有信息交换和实物交换两种类型，它们的交换对象和交换中心（交换经营者）在交换中所起的作用有所不同。

1. 信息交换

信息交换中，产废者、经营者（交换中心）、潜在使用者之间传递的是信息。在这种交换模式下，固体废物交换中心大多是非营利性的，主要起协助作用；帮助产废厂家公布产废

情况和潜在价值；帮助使用者寻找所需的废旧物资；在产废者和使用者之间起媒介的作用。交换中的其他细节，如纯度要求、价格、运费、双方信用等，主要由交换双方协商，交换中心很少介入。信息交换工作主要由固体废物信息的收集、整理、发布以及废物交换的协调和咨询等组成。图 7-4 表示信息交换模式。

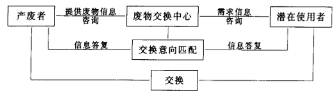


图 7-4　信息交换模式

2. 实物交换

实物交换中，产废者、潜在使用者和经营者之间直接传递废物。实物交换中心往往是营利性的，在交换中所起的作用更主动一些。作为独立的经济实体，交换中心必须更主动地寻找交换机会，促进交换的顺利进行。交换双方不直接接触，实物交换中心充当中间商的角色。和信息交换相比，实物交换的组织结构和经济关系更为复杂。它除了需掌握有关信息以外，有时候须承担更深入的工作。例如使用者需要知道某种废物的化学、物理性质是否符合要求。如果产废者自己不了解这些特性，或者这种废物是由不同废物混杂而成的，实物交换中心必须对废物进行分析。若废物不完全符合使用者的要求，交换中心必须对废物进行一定的处理。因此，实物交换中心作为一个实体，需要一定的技术力量来完成相应的工作，要求的资金和人员配置也比信息交换大得多。图 7-5 表示实物交换模式。

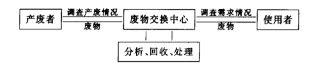


图 7-5　实物交换模式

实际工作中不可能把信息交换和实物交换截然分开，许多交换中心往往身兼两者，既从事信息交换，同时又在能力许可范围内进行实物交换。两种交换模式中，信息交换通常起主导作用。只有及时、准确地获得信息，传播信息，才能促使交换的进行。

四、废物交换流程

废物交换流程一般分以下几个步骤。

① 信息收集　废物交换信息收集的方式多种多样，主要有废物申报、废物供求调查、废物供求者填表。

② 信息整理汇总　信息收集以后，首先要对大量的资料和数据进行分类、登记、编号、汇总等。

③ 信息发布　信息发布一般以定期或不定期的刊物、小册子等宣传品形式向潜在的客户发放，或张贴在网上。发行的刊物、小册子或网站上一般包括废物提供情况、废物需求情况。

④ 信息咨询　信息发布以后，由潜在的客户向交换中心提出咨询，并索要更详细的信息。

⑤ 意向性配对　对有交换意向的供求双方进行配对，双方提供彼此更详细材料。

废物交换基本流程如图 7-6 所示。

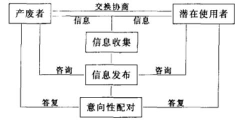


图 7-6　废物交换基本流程

五、废物交换的发展趋势

计算机网络已成为废物交换的最重要的工具。用户在网页上张贴可提供材料及所需材料清单，网上可得的物料交换数量持续增长。网上的物料交换一般有一个简短的提供服务介绍，包括供交换的可利用物料，怎样联系交换，以及其他相关信息。美国 EPA 做了大量工作，提供一个较为全面和精确的废物交换目录。现在互联网上已有多个网站列出废物交换目录，如循环利用工作网（JTR）、再循环世界网（Recycler's World）和南部废物交换信息（SWIE）等。废物交换网的发展方向应是将各地区性的废物交换中心联网，建立国家层面的废物交换信息系统。

国家废物交换信息系统的建立有集中式单一数据库和分散式多个数据库互联等方式。一般认为，在已有网站数据库的基础上建立分散式废物交换系统更值得 EPA 考虑。因为许多搜索引擎如 Dogpile，MetaCrawler and Profusion 根本没有自己的数据库，其他搜索引擎的数据库是它们搜索引擎的构建基础。相同的方法用于国家废物交换信息系统，可以用来搜索地方/地区废物交换中心信息。这一方案具有不需建立新数据库、降低管理和维护成本等优点。但这种模式需要现有的废物交换网站能转移它们的网上数据库成为共享资源，还需建立一个统一的数据库标准使国家废物交换信息系统使用更方便，效率更高。

第四节　危险废物的资源化循环利用

危险废物实行资源化循环利用，既能减少原材料的消耗而降低成本，又能降低危险废物的排出量，减少对环境的污染，具有明显的环境效益、经济效益和社会效益。美国 EPA 已将危险废物的源减量和资源化循环利用作为危险废物管理的优先内容。

一、资源化循环利用的概念

废物是相对某一过程或某一方面没有使用价值，而并非一切过程或一切方面都没有使用价值。另外，各种产品本身具有使用寿命，超过了寿命期限，也会成为废物。因此，废物的概念具有时间性和空间性，一种过程的废物随着时空的变化，往往可以成为另一过程的原料。危险废物具有易燃性、腐蚀性、反应性、传染性、浸出毒性和急性毒性等特点，污染环境，但其本身又含有多种有用的物质，亦是一种资源。

1970 年前，世界各国对危险废物的认识仅仅停留在处理和防治污染上，世界能源危机的出现，增强了人们对废物资源化的紧迫感。人们由消极的对危险废物处理和处置逐渐转向资源化循环利用。危险废物的资源化循环利用是指采取工艺技术从危险废物中回收有用的物质与能源，同时减少危险废物对环境污染的过程。

二、危险废物循环利用的法律法规

RCRA 所指的危险废物并不是通过简单的再循环利用或回收就可以消除其危害性。许多危险废物在循环处理过程中可能造成对人体和环境的严重危害。但如果进行正确的引导，再循环利用和回收可以作为危险废物管理的重要程序而避免对环境的危害，达到保护稀有自然资源、减少国家对原材料和能源依赖的目的。促进危险废物的再循环利用是 RCRA 管理的一个目标，但在其循环过程中 RCRA 要求必须遵守危险废物的管理规定。

1. 整体法规

大多数可再循环的危险废物都须遵守整体危险废物管理法规。这意味着可循环危险废物的持有者（如废物循环之前的产生者、运输者或贮存者）要和处置之前危险废物的管理者遵守同样的法规。

虽然在循环之前的危险废物管理须遵守整体法规，但再循环过程本身却不必受 RCRA 规定的制约（除了一些气体排放标准）。例如，如果一个设备利用另一个设备产生的危险废溶剂进行再蒸馏，这个循环单元就可不受 RCRA 对危险废物单元设计和操作标准的制约。但 RCRA 要求，再循环设备的拥有者和操作者必须满足 RCRA 中 C 所指的再循环前用于贮存这些废物的容器或贮存罐贮存面积的相应要求。

2. 豁免规定

并非所有的危险废物再循环时都会造成同样程度的危险。因此，EPA 认可 RCRA 中 C 所指的某些废物可以不受规定制约的许可。由此，这些废物的持有者无需遵守一些危险废物的管理法规。这些可以豁免的再循环危险废物有以下几种。

① 工业乙酸　它的回收可以得到豁免是因为美国酒精，烟草和武器局（BATF）已经对它从产生到再蒸馏过程都作了规定。

② 金属废料　被处置或再循环的金属废料是一种固体废物。它被回收的时候可以得到豁免，但这不适用于加工过的金属废料，因为它们是完全处于危险废物法规之外的。

③ 精炼过程中产生的废衍生燃料　是指如果含有石油的危险废物来源于通常的石油精炼，生产和运输过程，通过在石油精炼设备里用通常的过程蒸汽精炼这些危险废物所产生的燃料是可以豁免的。对于这些需要精炼的废物，必须在流程设计里插入转移污染物的部分，通常将其放在蒸馏之前。

④ 石油冶炼过程中产生的不能再精炼的废衍生燃料和油类　是指对于含有石油的危险废物精炼后产生的燃料及精炼中产生的危险废物中回收的油类和作为燃料的油类，只要符合联邦再循环废油标准的特别规定就可以得到豁免。

3. 特殊标准

虽然 RCRA 特别豁免了对一些废物再循环的管理要求，但一些再循环过程所产生的潜在危险仍是管理法规所必须控制的。由于再循环过程本身及循环物质的特性，RCRA 对这些过程制订了相应的特殊标准。这些过程包括以下几方面。

① 使用组成的处置　是指再循环的危险废物被放置在地面上或将它们作为一种将被放置在地面上产品的组成部分的行为。放置于地面上的废物衍生产品必须满足如下要求：

a. 为大众所使用；b. 已经经过化学反应处理，物理过程不能被破坏；c. 符合相应的 LDR 处置标准。一旦这些废物衍生产品符合上述要求，它们在地面上的放置就不再受到限制。不符合这些标准的物质则要遵守相关法规。对于用来制造含锌肥料的危险废物也有特殊的标准。

② 贵金属的回收　是指从危险废物中回收贵金属（如金、银、铂、钯、铑、钌）。EPA 注意到了这些物质的再循环具有巨大的经济效益。因此，对于这些可再循环物质的生产者、运输者和储存者简化了要求。

③ 废铅酸电池的回收　是指那些对废铅酸电池进行循环回收之前的生产、运输、再生产、收集和存储废铅酸电池的人可以免于危险废物法规的制约。EPA 设立这些条款是为了鼓励废铅酸电池的循环再利用。然而，对于回收之前存储废电池设备的所有者和操作者要遵守类似于危险废物 TSDF（运输）方式的规定。

④ 废物燃烧获取再生能源　通过燃烧获得再生能量的危险废物再循环过程会释放大量的空气污染物。为此，EPA 给那些燃烧设备如锅炉或工业焚烧炉设立了特殊的操作标准。

三、危险废物资源化循环利用的原则

危险废物的资源化循环利用必须遵循的原则是：

① 资源化循环利用的技术必须是可行的；

② 资源化循环利用的效果比较好，有较强的生命力；

③ 资源化循环利用所处理的危险废物应尽可能在排放源附近处理利用，以节省危险废物在存储运输等方面的投资；

④ 资源化循环的产品应当符合国家相应产品的质量标准，因而具有与之竞争的能力。

在遵循以上四个原则的基础上，危险废物的资源化循环利用完全是可行的，主要是因为：危险废物资源化循环利用可以从环境中去除某些毒物；减少危险废物的存储量；循环过程的能耗和产品成本低；生产效率高。

四、危险废物资源化循环利用的方法

危险废物资源化循环利用的方法包括利用和回收再利用（reuse 和 recycle）。利用指将废物作为原生产过程中的某些原料的替代物，或应用于其他生产过程的原料替代物。回收再利用是利用一定的回收技术提取废物中有价值的材料。

废物循环利用时需要考虑四方面的因素：废物的化学组成对再利用生产过程的影响；回收再用废物的经济价值是否值得改变工艺过程来迎合废物的回收再用；可供回收再用废物的产量及连续性；能耗问题。

循环利用是污染防治等级中的第二个选择，循环利用的方法应按如下列出的顺序选用：

① 生产现场的直接利用；

② 生产现场的回收再利用；

③ 非生产现场的回收再利用；

④ 销售回收的废物用于他处再利用。

循环利用过程是否在废物产生现场进行，取决于企业的经济状况和管理水平。生产现场进行直接的循环利用可以减少废物的生成，不涉及对废物的运输等方面的问题，因此其优于非生产现场的循环利用。但循环利用过程特别是回收再利用需考虑新的再利用设备的经济支出，需要对生产操作人员进行新的培训和额外的系统运行费用。

如果废物的产生量不足以用于可获利的现场循环利用，非现场的过程是个较为理想的选

择。通常进行非现场循环利用的物质有废油、废溶液、电解污泥和电解液，金属废料和含铅蓄电池等。废物的纯度与市场对回收废物的需求决定了废物非现场利用的处理费用。

第五节　危险废物管理的生命周期评价

环境影响存在于工业生产活动的各个环节，包括从原材料的获取，产品的加工生产到产品与包装的最终处置，这些都对环境以及公众的健康有着长期的负面影响。一些工业、环境组织和政府一直期望建立一个系统的方法来评价和减少工业产品生产过程中对环境的影响。生命周期评价（life cycle asscssment，LCA）就是用来识别、评价和改进工业活动对环境影响状况的一种系统方法。

一、生命周期评价的基本框架

生命周期是指某一产品（或服务）从取得原材料，经生产、使用直至废弃的整个过程，即从“摇篮”到“坟墓”的过程。如图 7-7 所示，生命周期评价（LCA）提供了一个用以研究生产过程或生产过程中的某个环节的整个环境影响（例如气体、废水排放、土壤和危险废物的处置与再利用，可再生资源和能量利用）的分析框架。

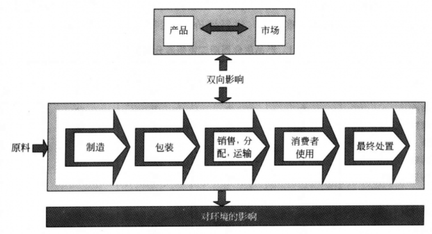


图 7-7　产品生命周期循环图

按 ISO 14040 的定义，生命周期评价是用于评估与某一产品（或服务）相关的环境因素和潜在影响的方法，它是通过编制某一系统相关投入与产出的存量记录，评估与这些投入、产出有关的潜在环境影响，根据生命周期评价研究的目标解释存量记录和环境影响的分析结果来进行的。

对于企业的生产过程，在一个产品或工艺流程的设计阶段，无论企业关注的是生产经营、产品的使用还是处理处置过程，企业应用 LCA 方法，可以在保持并获得更大的竞争优势的同时减少对环境的影响。例如一辆普通的小汽车含有近 180lb（1lb＝0.4536kg）塑料，当最终处置这辆汽车时，各种不同的塑料会难以分拣。为了解决这一生命周期问题，宝马公司于 1992 年 6 月在美国推出了一系列新型小汽车，其塑料部件均在制造过程中分类标记，使这些塑料部件在废弃时就能被快速、准确地分拣。还有，如汽车的“可拆分设计”，这种设计是众多生命周期定向设计技术之一，它正为汽车及其他行业所接受。其他的设计还有组

合式设计、实地检修设计、可运输性设计等。

生命周期评价主要应用在下列方面：

① 鉴别在产品生命周期的不同阶段改善其环境问题的机会；

② 为产业界、政府机构及非政府组织的决策提供支持，例如企业规划、优先项目设定、产品与工艺的生态设计或改善以及政府采购；

③ 选取环境影响评价指标，包括测量技术、产品环境标志的评价等；

④ 市场营销战略，例如环境声明、环境标志或产品环保宣传等。

二、生命周期的评价方法

生命周期的评价方法至今尚未统一，而且完整的生命周期评价方法既花费巨大、费时费力又难以获得大量的可靠的数据。因此，目前国际上大多采用定性生命周期评价方法或简化生命周期评价方法，而且用法各异。

1. 二维矩阵分析方法

采用二维矩阵方法可定性分析产品生命周期中主要环境污染阶段，以及污染严重阶段所造成的环境问题，针对削减这些环境影响而制定环境标志产品标准。

二维矩阵分析方法一般采用8×5矩阵，由行业专家、环境保护专家依据每个矩阵元素对产品的生命周期的原材料获取、生产、销售、使用、处置五个阶段的主要环境影响因素（如有害物质、固体废物、水污染、大气污染、土壤污染等），按照三个不同的污染等级（无污染或可忽略污染、中等污染、重污染）进行评价，得到评价结果，如表7-1所示。

表7-1 产品生命周期二维矩阵分析方法

环境要素	生命周期				
	原料获取	生产	销售	使用	处置
有害物质	无	中	无	中	重
固体废物	无	中	无	中	中
水污染	重	重	无	无	无
大气污染	中	中	无	中	重
土壤污染和降解	无	中	无	中	重
噪声	无	重	中	无	中
能源消耗	无	中	无	中	重
资源消耗	无	重	无	中	中

2. 产品生命周期简式评价矩阵方法

产品生命周期简式评价矩阵方法是半定量产品生命周期矩阵评价方法，用于评价环境标志产品。此法的特点是对产品生命周期各阶段及相关的主要环境因素进行综合评价，因而可得到较准确满意的结果，对相似的产品可直接进行比较和判断。此法简单，不同评价人员均可较好地运用，因而可以快速得出评价结果。该法结合“目标图”法图解产品生命周期各个阶段的环境影响，可直观地指示出改进产品的环境特征和为提高评分所应考虑的环境因素，以此来制定标准或技术要求。

此评价系统为8×5二维矩阵，其中一维代表产品生命周期的5个阶段：原料获取、产品生产、销售（包括包装和运输）、产品使用、产品回收和处置；另一维代表了环境要素。为了比较全面地描述产品生命周期全过程的环境行为，确定了8个环境要素为：有害物质、固体废物、水污染、大气污染、土壤污染和降解、噪声、能源消耗、资源消耗。此评价系统

如表 7-2。

表 7-2　产品生命周期简式矩阵分析方法

环境要素	生命周期				
	原料获取	生产	销售	使用	处置
有害物质	(1,1)	(1,2)	(1,3)	(1,4)	(1,5)
固体废物	(2,1)	(2,2)	(2,3)	(2,4)	(2,5)
水污染	(3,1)	(3,2)	(3,3)	(3,4)	(3,5)
大气污染	(4,1)	(4,2)	(4,3)	(4,4)	(4,5)
土壤污染和降解	(5,1)	(5,2)	(5,3)	(5,4)	(5,5)
噪声	(6,1)	(6,2)	(6,3)	(6,4)	(6,5)
能源消耗	(7,1)	(7,2)	(7,3)	(7,4)	(7,5)
资源消耗	(8,1)	(8,2)	(8,3)	(8,4)	(8,5)

注：表中矩阵元素取值范围为 0～4，0 为对环境影响的最大值，4 为对环境影响的最小值，表中的数字为矩阵元素的下标。

评定者需研究分析产品生命周期从原材料获取、产品生产、销售、使用以及回收或处置全过程的环境影响状况，并根据每个元素对环境影响程度不同划分五个等级（0,1,2,3,4），对每一个元素给予一个数值，对环境影响最大的予以否定值 0，对环境影响最小的予以肯定的数值 4。此矩阵元素的评价值是由专家组成的若干评定组，根据专家经验，设计和生产的调查，列出合适的清单以及其他的数据来评价。实质上，评定者给出的评价值可以代表较正规产品生命周期评价的清单分析和影响分析的估算结果。

对矩阵中的每一个元素取值后，按照每个元素所得的数值求和作为评价环境标志产品的评价系数，称为 R，即

$$R = \sum_{i}\sum_{j} M_{i,j} \tag{7-1}$$

式中　M——矩阵元素的数值；

　　i,j——矩阵元素。

如果每个元素对环境影响均最小，那么，每个元素的数值应为最大值 4，因而所得环境标志产品评价指数为 160。

此种将加权因数应用于矩阵元素而得定量化的环境影响数据的方法，虽比产品生命周期定性的二维矩阵评价方法略微复杂一些，但它可更科学更合理地反映产品生命周期中造成环境危害的主要阶段以及各种因素造成的综合的环境影响，而且此法简单易行，依次其使用价值更高。例如某种产品生命周期全过程中，造成环境危害的主要阶段是生产阶段，而使用阶段对环境的影响很小，则可采取污染控制措施，设法更多增加生产阶段这一列的数值，而使用阶段，这一列的数值应当减少些。同样，如果判断对环境危害造成全球变暖比水污染更为严重，则需增加能耗这一行的数值，而水污染数值应当小些。从而得到一个适宜的加权值的改进方案，以改进所评价产品对环境的影响。

三、LCA 在危险废物管理中的应用

依据标准条文，生命周期评价包括以下四个阶段：

① 目的与范围确定（goal and scope definition），将生命周期评价研究的目的及范围予

以清楚地确定，使其与预期的应用相一致；

② 清单分析（inventory analysis），编制一份与研究的产品系统有关的投入产出清单，包含资料搜集及运算，以便量化一个产品系统的相关投入与产出，这些投入与产出包括资源的使用及对空气、水体及土地的污染排放等；

③ 影响评估（impact assessment），采用生命周期清单分析的结果，来评估与这些投入产出相关的潜在环境影响；

④ 解释说明（interpretation），将清单分析及影响评估所发现的与研究目的有关的结果合并在一起，形成结论与建议。

当不考虑产品制造时，所有工业 LCA 项目都具有一些共同特征。LCA 的方法通常都涉及以下三步过程：

清单分析→影响评价(或说明)→改善评价

表 7-3 列出了工业中实行 LCA 的一种较普遍的方法。

表 7-3 生命周期分析模型

第一阶段清单分析	第二阶段影响评估	第三阶段结果讨论
组建团队 确定范围 分析目标设定 生命周期列表分析 确认输入与输出(原料、废物和能量)	企业规章策略评价 风险评价	改进方案评价

1. 清单分析

(1) 组建团队　一项工程的协调者通常被指派去管理 LCA，而这位协调者又会成立一支或更多的团队，每一团队都要对一定数量的目标产品或目标活动进行评估。这些团队都是综合性的，其成员有着广泛的实践经验，能对工艺或产品的改变作出至关重要的评价。这些成员应来自各个领域，包括操作和保养维护、制造、产品或设计的策划、金融和会计，以及公共环境健康和安全。一般将对最后结论有着重要作用的所有关系人编为一个团队，使他们能够克服变化过程的阻力，促进交流，协调部门间的矛盾。

(2) 分析目标设定　尽管 LCA 被认为是为了研究一个产品在其整个生命周期过程中所产生的全部影响。事实上，要组织对其全部活动都进行详细的生命周期分析是困难的。一般来说，企业都会指定几个需进行详细生命周期评价的主题。例如，企业会因某产品使用有毒材料或废气排放等原因而选择其作为生命周期分析的主题。

对工艺过程进行生命周期分析，通常要由那些对产品及环境问题有着丰富经验的公司职员对以下几方面进行初步评定：产品、工艺流程、化学用法、废物的产生及排放。

(3) 生命周期列表分析　当一个活动被确认为目标后，其生命周期就可以用简单的矩形流程来表示，但由于图表研究的局限性，所以在绘制图表前必须仔细考虑图表的应用范围。分析可以始于原材料的获取，终止于危险废物的处置，也可以将范围扩展到原材料的生产及废物的分解产物。

对某项具体分析的实际范围或边界条件，则主要由研究的需要决定，而研究需要又由所关注的问题决定。如果关注的是制造过程中的废物排放，那么就应将注意力集中在关键的制造过程及处理、贮存、处置和最终接受废物的回收设备等各个生命周期。相反，如果我们关

注的是整个产品的生命周期，边界条件可能就要扩展，以下所涉及的各生命周期阶段都应考虑：市场上购买、研究开发、原材料获取、材料加工、最终产品制造、包装、销售、消费者使用和废物的最终处置等。

（4）确认输入与输出　清单分析的核心是建立需设定目标的生命周期阶段所包括的一个或数个单元过程原料和废物的输入输出分析。

如果 LCA 关心的是危险废物的减量（如危险废物和危险气体污染 HAPs）那么重心就该放在生命周期每一阶段中对这些废物的清单分析。除了考虑生产阶段危险废物的直接排放，还要考虑其间接排放，如与原材料加工有关的危险废物的排放、收运贮存过程的排放等。所以，包含在生命周期表中的所有可能产生废物的点都要进行评估。

原料和废物的输入输出分析数据收集包括：

① 原料、中间物和辅助材料；

② 能源（工艺能源，运输能源及资源消耗）；

③ 水量（地下水和地表水）；

④ 大气排放物，包括生产工艺或运输能源所用燃料的大气排放以及工艺废气，主要排放种类有颗粒物、氮氧化物、挥发性有机物、二氧化硫、一氧化碳、二氧化碳、乙醛、氨等；

⑤ 水的排放，包括排放水中的所有的污染物，主要有 BOD_5、COD、悬浮物（SS）、可溶性固体、油和脂、硫化物、铬、锡、铁、金属离子、氰化物、苯酚、磷酸盐、氨等，视工艺不同而不同，污水量以经废水处理装置后注入污水河的污水和排放到收纳水体的污水计；

⑥ 固体废物，系统中各污染源排放的固体废弃物包括工艺过程排出的废物，由大气排放控制设备排出的固体废物，水处理设施或焚烧设备排出的固体废物和消费后的固体废物；

⑦ 其他排放。

因此，最终的生命周期图表必须包括的内容是：①目标产品或目标生产活动的设定；②废物的排放、能量和原材料的消耗设施（例如废气排放，污水排放或清除设备）；③迁移过程废物的类别（例如废气、废水、固体或危险废物）；④原料和废物的流向及数量。

通过作图为生命周期的系统分析提供了一个可视的框架，它可以帮助识别并追溯废物产生的根源。比如，一张工作表可以根据产品的生产速率对废物的产生速率进行规范（例如，每 1000 个新产品的产生所导致危险废物的排放量）。这些已规范化的废物因素可以将废物的真实减排量与由于生产速率的变化引起的废物排放量变化区分开来。这个做法可以为环境目标的设置及工作情况的考察提供一个固定的基准。

2. 影响评估

影响评估是运用清单分析的结果对产品生命周期各个阶段所涉及的所有潜在的重大的环境因素影响进行评估。评价的过程是将清单分析的数据与具体的环境影响联系起来，并进一步分析这些影响。研究的深度、环境影响的类别以及评价方法的选择均取决于 LCA 研究的目的与范围。

（1）影响评价的单项评价指标　借鉴环境影响评价的单项评价方法，设定用于产品环境评估的单项指标：

$$P_i=\frac{m_i}{M_i} \tag{7-2}$$

式中 P_i——单项指标值；

m_i——污染清单值；

M_i——参比标准值。

式（7-2）中，污染清单值 m_i 是清单分析中列出的数据，参比标准值 M_i 是体现现阶段人类社会对健康要求的基本标准，两者之比即为用于评价的某项指标数据，下面分述各单项指标的计算方法。

① 资源消耗。资源消耗是产品的自然索取，对各产品而言，消耗越多，表明其环境性能越差。确定资源消耗单项指标的计算公式为：

$$P_r=\frac{m_rC_r}{R_r} \tag{7-3}$$

式中 m——资源消耗量，每吨产品或万元产值所消耗的资源量；

C——资源的年产量；

R——全国资源的已探明量；

r——资源种类。

式（7-3）中指标表示由于该产品的生产和使用使某种资源消耗增加的份额。其中 R、C 的数据可以从国家统计部门，行业统计部门的统计数据中获得。得到的 P 值越大表明该种资源消费越严重。

② 水污染、大气污染、固体废物、危险废物和其他污染指标为：

$$P_i=\frac{m_i}{M_i} \tag{7-4}$$

式中 m_i——测定值；

M_i——参比标准值；

P_i——测定值与标准值的比值。

（2）各环境要素的综合评价指数　对以上几种单项污染指标分别进行处理（加权和统计处理），可以得到各要素的综合评价指标。计算产品的各环境要素指标须相应采用不同的方式和模式。

① 资源消耗指标：

$$Q_R=\sum_{i=1}^{n}w_i\times P_i \tag{7-5}$$

式中 P_i——第 i 种资源消耗的单项指标；

w_i——第 i 种资源的权重值；

n——资源种类数，$n\geqslant 2$。

② 水污染、大气污染、固体废物和危险废物单项污染指标：

$$Q=\sum P_i \tag{7-6}$$

式中 Q——单项污染要素指标。

③ 其他类指标　在通常环境质量评价中，对其他类环境问题，还要考虑其风险程度而予以加权处理，由此形成其他类型要素指标 Q_O：

$$Q_O=\sum w_i\times P_i \tag{7-7}$$

式中　w_i——要考虑的风险程度的权重；

i——其他污染类型种类。

将这些指标计算汇总在表 7-4 中，它们从不同方面反映了产品的环境性能，体现了其全部生命过程各阶段的资源消耗、水污染、大气污染、固体废物和危险废物排放等污染的程度。

表 7-4　环境单项指标与环境要素指标的计算方法

环境要素	符号	单项指标 P	要素指标 Q
资源消耗	R	$P_r=\frac{m_rC_r}{R_r}$	$Q_R=\sum_{i=1}^{n}w_i\times P_i$
水污染	W	$P_i=\frac{m_i}{M_i}$	$Q_W=\sum P_i$
大气污染	A	$P_i=\frac{m_i}{M_i}$	$Q_A=\sum P_i$
固体废物	S	$P_i=\frac{m_i}{M_i}$	$Q_S=\sum P_i$
危险废物	H	$P_i=\frac{m_i}{M_i}$	$Q_H=\sum P_i$
其他类型的污染	O	$P_i=\frac{m_i}{M_i}$	$Q_O=\sum w_i\times P_i$

3. 结果讨论

结果讨论是将清单分析和影响评估的结果与研究目的、范围进行综合分析得出结论与建议的过程。结果讨论与清单分析和影响评估过程是紧密关联的。三个阶段中的任意一个阶段完成后即应进行结果讨论，考察原先确定的研究范围是否合适，是否需要作必要的调整，所收集的数据是否符合研究的目的，哪些数据对结果的影响最灵敏等。结果讨论中得到的结论和建议将提供给 LCA 研究的委托方作出决定、采取行动的依据。

四、应用案例

1. 包装设计评价

LCA 的一项最重要的用途就是为公司新产品的形式或包装选择提供一种方法，使其选择成为有意义的环境改进措施。表 7-5 是用 LCA 对一种 HDPE 瓶包装方案进行选择的简单例子。评价对象都是 1000L 的 HDPE 瓶，表格显示了与不可回收的 64 盎司高密度聚乙烯（HDPE）瓶相比较，另四种包装方案的能量和废物排放减少的比例。

表 7-5　包装设计改进方案

方　　案	减少能耗的比例/%			减少废物排放的比例/%		
	工艺过程	运输	货存	固体废物	废水	废气
在 HDPE 瓶中加入 25%循环回收的 HDPI 成分	3	0	9	9	(+4)	4
采用使用后可回收 25%的 HDPE 瓶	3	2	11	11	(+4)	5
将产品浓缩 3 倍后装入更小的 HDPE 瓶中	55	53	56	55	54	55
将产品浓缩 3 倍装入纸质包装后在装入 HDPE 瓶中	53	58	94	91	40	42

结果表明，源减量会比另两种方式需要更少的能量和排放更少的废物。源减量加上容器的回收利用可以为企业带来利润。

与不可回收的 HDPE 瓶相比，四种包装方案均使能量需求与废物排放减少。但四种方案在排放组成方面有所不同，这就需要进一步的分析研究。这个案例向我们展示了 LCA 的优点：①为改进措施提供了一条可参照的基线；②引导产品不断改进；③更好地理解不同的策略所特有的环境属性。

2. 化学药品设计评价

传统的化学药品的合成方法都是以最低的成本生产最多的药剂。然而，许多高产量的合成步骤或途径都会产生有毒的副产品，或者在合成过程中使用有危险性的溶剂和催化剂。

其实，如果选择合理的合成顺序，是可以减少这些有毒物质在合成过程中的产生量。这是美国 EPA 毒物办公室在有机化学界中极力倡导的一种较新的生命周期设计理念。

第八章　危险废物的收运与贮存

危险废物一旦产生，就随之引发了危险废物的产生、收集、运输与贮存链。为了防止危险废物在收集、运输与贮存过程中对环境及人类健康造成危害，美国EPA对危险废物的收运与贮存都作了详细的法律规定。中国则体现在《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》和《危险废物贮存污染控制标准》等法规和标准中。

第一节　危险废物的收集

危险废物的收集指持有危险废物经营许可证，专门从事危险废物收集的单位，将其他企事业单位产生的危险废物，收集后暂存在其所设的防扬散、防流失、防渗漏的贮存场所，并适时转移至危险废物经营许可证的单位进行利用、处置的行为。危险废物收集的主体及相关责任对不同的产生者情况下是不同的。对于工业企业产生的危险废物其收集的主体为企业内部的专业机构。对于社会源产生的危险废物（如废铅酸蓄电池、部分废日光灯管及部分家用化学品的包装容器等）和特殊的危险废物（如多氯联苯、医院临床废物），其收集的主体为持有环境保护部门颁发经营许可证的专业公司。危险废物收集的主体对各自工作范围内人员保护、操作安全及环境影响负责。

一、危险废物的收集原则

危险废物收集单位必须在危险废物经营许可证规定的范围内、开展相关危险废物收集经营活动，不受行政区域限制。危险废物收集单位应当按自愿自主的原则，收集危险废物产生单位的危险废物。同样，危险废物产生单位可以自主选择危险废物收集单位，也可直接交给持有危险废物经营许可证的单位利用、处置。

危险废物收集单位必须具备的条件是：

① 独立的企业法人；

② 遵守建设项目环境保护管理的规定；

③ 拥有600m^2以上的仓库，必需的运输、装卸器械，堆放地和作业场地必须是防渗地坪；

④ 建立完善的废水、废气等污染物收集处理系统；

⑤ 有防止突发事故的措施和设施；

⑥ 有危险废物收集、处理处置的专业人员；

⑦ 经营活动中排放的污染物应当达到国家相关的排放标准。

危险废物收集的原则是危险废物必须与一般废物分开进行收集。要根据危险废物其成分，用符合国家标准的专门容器分类收集。对于需要包装或盛装的危险废物，装运危险废物的容器应根据其不同特性而设计，不易破损、变形、老化，能有效地防止渗漏、扩散。装有

表 8-1　危险废物相容性质

编号	名　称	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
1	酸类，矿物，非氧化	1																					
2	酸类，矿物，氧化		2																				
3	有机酸类		G H	3																			
4	醇类及二醇	H	H P	H P	4																		
5	醛	H P	H F	H P		5																	
6	酰胺或氨化物	H	H GT				6																
7	脂肪族的及芳香族的胺类	H	H GT	H		H		7															
8	偶氮及重氮化合物及肼	H G	H GT	H G	H G	H			8														
9	氨基甲酸酯	HG	H GT						GH	9													
10	强碱	H	H	H		H				GH	10												
11	氰化物	GT	GT GF	GT GF					G			11											
12	二硫代氨基甲酸酯	H GF F	H GF F	H GF GT		GF GT		U	H G				12										
13	酯	H	HF						HG		H			13									
14	醚	H	HF												14								
15	无机的氟化物	GT	GT	GT												15							
16	芳香族的碳氢化合物		H F														16						
17	卤化有机物	H GT	HF GT					H GT	H G		H GF	H						17					
18	异氰酸盐	H G	HF GT	H G	H P			H P	H G		H P G	H G	U						18				
19	酮	H	HF						HG		H	H								19			
20	硫醇及其他有机硫化物	GT GF	HF GT						H G									H	H	H	20		
21	碱或碱土元素的金属	GF HF	GF HF	GF HF	GF HF	GF HF	GF H	GF H	GF H	GF H	GF H	GF H	GF GT H	GF H				H E	GF H	GF H	GF H	21	
22	粉状、气体或海绵状的金属，其他元素及合金	GF H F	GF H F	GF					H F GT	U	GF H							H E	GF H		H GF F		22

23	片状、枝状、梗状等的金属，其他元素及合金	GF H F	GF H P						H P G									H F						23																		
24	有毒物金属及金属化合物	S	S	S			S	S			S														24																	
25	氰化物	GF H F	H F E	H GF	GF H	GF H			U	H G	U	GF H	GF H	GF H				GF H	U	GF H	GF H	E				25																
26	腈类	H GT GF	H F GT	H							U											H P			S	GF H	26															
27	硝基化合物		H F GT			H																H GF E				H GF E		27														
28	脂肪族的，不饱和的碳氢化合物	H	H F			H																	H E						28													
29	脂肪族的，饱和的碳氢化合物		H F																											29												
30	有机的过氧化物及氢过氧化物	H G	H E		H F	H G		H GT	H F E	H F GT		H E GT	H F GT					H E	H	E	H F GT	H E	F G		H G	H GF E	H P GT		H P		30											
31	酚及甲酚类	H	H F						H G										H P			GF H				GF H					H	31										
32	有机磷酸盐，磷酰硫代盐	H GT	H GT						U		H E											H									U		32									
33	无机的硫化物	GT GF	H F GT	GT		H			E										H												H GT			33								
34	环氧化物	H P	H P	H P	H P	U		H P	H P		H P	H P	U								H P	H P	H P		H P	H P					H P	H P	U	H P	34							
35	可燃及易燃物料，杂类	H G	H F GT																			H G F				H GF F					H F GT					35						
36	爆炸物	H E	H E	H E					H E		H E			H F								H E	H E	H	E	E					H E	H E		H E	H E	H E	36					
37	可聚合的化合物	P H	P H	P H					P H		P H	P H	U									P H	P H	E P	P H	P H					P H	P H		P H			H E	37				
38	强烈的氧化剂	H GT		H GT	H F	H F	H F GT	H F GT	H E	H F GT		H E GT	H F GT	H F				H GT	H F GT	H F	H F GT	H F E	H F E	H H F		H F E	H F GT	H E	H F	H F	H G	H F	H F GT	H F GT	H F G	H F G	H E	H F GT	38			
39	强烈的还原剂	H GT	H F GT	H GF	H GF F	GF H F	GF H	H GF	H G				H GT	H F	H F		H F	H E	GF H	GF H	GF H						H GF	H E			H E	GF H	GT GP H		H	GF H	H E	H P GF	H F E	39		
40	水及含水混合物	H	H						G										H G			GF H	GF H		S	GF H								GT GF						GF GT	40	
41	与水起反应物质																																									41

注：H—产生热；F—火警；G—产生无害或不易燃气体；GT—产生有毒气体；GF—产生易燃气体；E—爆炸；P—强烈聚合作用；S—溶解有毒物质；U—可能是危险但不详。

危险废物的容器必须贴有标签，在标签上详细标明危险废物的名称、重量、成分、特性以及发生泄漏、扩散污染事故时的应急措施和补救方法。对于需要预处理的危险废物，可根据处理、处置或利用的要求采取相应的措施。对于居民生活、办公和第三产业产生的危险废物如部分废电池、废日光灯管等，应与生活垃圾分类收集，通过分类收集提高其回收利用和无害化处理处置，逐步建立和完善社会源危险废物的回收网络。

《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》第五十条对危险废物污染环境防治作出了明确规定：收集、贮存危险废物，必须按照危险废物特性分类进行。禁止混合收集、贮存、运输、处置性质不相容而未经安全性处置的危险废物。禁止将危险废物混入非危险废物中贮存。将危险废物混入非危险废物中贮存，实际上是采取了稀释的方式贮存危险废物，其结果是非但没减少或减轻废物的危险性质、数量和体积，反倒会使非危险废物转化为危险废物，从而增加了其体积，使污染防治更为复杂和困难，并未达到污染防治的目的。因此这种行为是违法行为，必须予以禁止。

表 8-1 列出了危险废物之间的相容性。

二、危险废物的收集方法

危险废物的收集通常采用分类收集。所谓分类收集是指在鉴别试验的基础上，根据废物的特点、数量、处理和处置的要求分别收集。从处理与处置的角度来看，对危险废物的分类收集是非常有必要的。不知道废物的特征、成分将其混合在一起，除了增加危险废物处理处置的数量，而且危险废物的混合还会引起爆炸、释放有毒气体等反应，这些潜在的副反应不但能造成环境污染，而且也会使危险废物的处理与处置变得更加困难。因此，分类收集有利于危险废物的处理、处置以及资源化循环利用，同时减少对环境的潜在危害。

三、危险废物产生者分类

危险废物的产生者的范围涉及企业、公司、大学、医院和实验室等各个领域。按 RACA 的规定，根据每月危险废物的产生量，危险废物的产生者可分为以下三类。

① 大量产生者（LQG）：指每月危险废物产生数量超过 1000kg 或每月急性毒性危险废物数量超过 1kg 的企业。在 1980 年 RACA 发展的早期，美国 EPA 认识到，数量相对较少但危险废物产生量大的公司所产生的危险废物占了美国危险废物数量的绝大多数。因此，有必要对这些大量产生者进行登记监控，关注他们对人类健康和生态环境构成的威胁。据统计，1999 年有约 20000 个危险废物大量产生者。

② 小量产生者（SQG）：指每月危险废物产生量在 100～1000kg 之间，且在任何时候危险废物累计量少于 6000kg 的企业。

③ 有条件豁免的小量产生者（CESQG）：指每月产生的危险废物少于 100kg 或者每月急性毒性危险废物数量少于 1kg 的企业。对 CESQG 还有一个特殊要求，就是累积危废量少于 1000kg，急性毒性危废量少于 1kg 或者任何时候的危险废物残余量少于 100kg。据统计，1997 年有 400000～700000 家有条件豁免的小量产生者。

四、危险废物的产生、收集管理

为了对危险废物的收集进行安全有效的管理，EPA 要求大小危险废物产生者必须按照如下规定操作：

① 确定危险废物的数量和种类；

② 取得一个 EPA 的登记号；

③ 遵守累积和存放要求（这些要求包括：偶然事件的处理计划和紧急事件的组织）；

④ 准备废物的运输；

⑤ 对于废物的装载跟踪；

⑥ 按照要求记录。

1. 废物的种类及数量

为了确定生产者属于哪一类，必须按要求先确定他们所产生的废物属于哪一类，并确定废物的可列举危害特性。在确定了每个月哪些是危险废物后，产生者还必须确定所有危险废物的数量。以此来确定他们在特殊的月份里产生的危险废物属于三类中的哪一类。

2. EPA 的登记号

EPA 对于产生者是通过独一无二的 EPA 的 ID 来实现监督和管理的。每个危险废物的大量产生者和小量产生者都必须向 EPA 登记取得相应 EPA 的 ID。只要企业产生了危险废物，随后对之进行运输、处理、存储、处置等操作，就必须有一个 EPA 的 ID 号。危险废物产生者严禁将废物委托给没有 EPA 登记号的处理、贮存、处置设施（TSDF）的运输者。

3. 危险废物的累积

大量产生者的废物累积时间不超过 90d，如果现场累积时间超过了 90d，生产者即被认为是危险废物的贮存者，并要求服从有关贮存的规定。在暂时的、未预见的或无法控制的情况下，EPA 可根据具体情况将现场累积时限再延长 30d。同时，危险废物的大量产生者必须遵守以下要求。

① 正确的管理，废物必须装在集装箱、大容器、可盛液体的特殊容器。存放危废的容器必须封闭，并标有开始存放的日期。集装箱和大的容器必须标有“危险废物”。生产者必须保证 90d 累积时间内的装货记录。

② 应急计划，大量产生者必须有正式的偶然事件或应急事件的处理和预防方案。

③ 人员培训，公司必须建立危废处理课程，并对公司员工进行关于如何正确操作危险废物的有关培训，包括收集、装卸等。

考虑到危险废物小量产生者产生的废物量少，引起的潜在危险也低，所以，小量产生者相应遵守的废物管理条例也就相对宽松。小量产生者的废物累积时间为不超过 180d。

4. 运输前的准备

危险废物运输前的准备是为了保证在废物产生到最终处理之间的运输过程中危险废物的安全，将泄漏事故对环境和人身健康的影响减小到最低程度，并对在运输过程中可能发生的事故加以预防控制。美国运输部（DOT）规则要求：①对危险废物进行适当的包装，避免在运输过程中一些潜在的危险情况（例如装有危险废物的桶从卡车上掉落）所造成的危险废物泄漏；②在危险废物的包装上贴上标签或放置一张记录废物特性的卡片。

这些运输前的规定适用于非现场处置危险废物生产者。每个容器都要有“危险废物”的标记，在容器上的标签必须显示标明危险废物的种类和特性，标签必须要醒目。图 8-1 是 DOT 指定的必须粘贴在装有危险废物的容器外的指示标签。

5. 危险废物转移联单

危险废物转移联单可以使危废的所有产生者和管理者（包括生产者，运输者，贮存者、处理者和各级管理部门）追踪危废从源头到最终处置的整个过程。RACA 规定的转移联单要求包括以下信息。

① 危险废物产生者，运输者和委派公司的姓名、地址和 EPA 登记号。

② 废物危险性的 DOT 描述。



图 8-1 危险废物容器指示标签

③ 危险废物的运输数量和容器型号。

每个转移联单还有一个合格证，其内容包括：

① 准确地描述装货及合适的运输条件；

② 产生者确定的一个减少危废体积和毒性的经济可行的计划；

③ 产生者所采取的对人类和环境危害最小的处理、存储和最终处置方法。

RACA 还规定，废物的确认书上必须有载货人的签名。复印件留在运输链的每个运输者手里；一旦废物运到了委派公司，委派公司的拥有者和执行者必须在转移联单复印件上签名，并把它送回产生者手里。这个体系确保了产生者拥有对危废运出到达最终目的地的全过程记录，也为危废的安全运输提供了保证，确保产生者不将废物给没有 EPA 登记号的运输者。

2001 年 5 月，EPA 提出了转移联单表格的修改建议。EPA 希望所有的转移联单表格的内容和外观都统一起来，可以适用于全国的危废处理者。另一变化是对装货追踪程序的完善，和对发送、存储载货信息的电子化。

6. 记录保存和报告

危废产生者必须将过程管理的记录至少保存三年，并负责向美国 EPA 定期（一般两年一次）或补充进行书面报告。

两年一次报告的要求是给 EPA 一个可靠的危废处理日期。报告记录了产生者在报告提交前的详细活动。包括：

① 产生者的 EPA 登记号、姓名和地址；

② 本年中每个运输者的 EPA 登记号和姓名；

③ 本年中目的地 TSDF 和回收人的 EPA 登记号、姓名和地址；

④ 每次危险废物的产生量。

五、危险废物的标记

危险废物的产生者除按规定收集、按运输要求包装外，还要根据危险废物的种类进行标记，如美国 EPA 是按危险废物的成分、工艺加工过程和来源进行分类列表，对各种危险废物规定了相应的编码，同时规定了几种主要危险特性的标记，以便识别管理。几种主要特性的标记如表 8-2。中国制定的危险特性标记与美国 EPA 的规定基本类似。

表 8-2 常用的危险废物特性标记

Ignitable Waste(I)易燃性废物	Acute Hazardous Waste(H)急毒性废物
Corrosive Waste(C)腐蚀性废物	Toxic Waste(T)毒性废物
Reactive Waste(R)反应性废物	Eco-Toxicity Characteristic Waste(E*)生态毒性废物

第二节 危险废物的运输

运输是指从危险废物产生地移至处理或处置地的过程。危险废物的运输需选择合适的容器、确定装载的方式、选择适宜的运输工具、确定合理的运输路线以及制定泄漏或临时事故的补救措施。危险废物的运输管理是指收集过程中的运输和收集后运送到中间贮存处理或处置厂（场）的过程所需实行的污染控制。

一、危险废物运输规则

美国的危险废物运输规则是由 EPA 与 DOT 共同制订。美国 RCRA 对运输者定义为在境内从事非生产现场危险废物运输的个人或公司。危险废物输送者将危险废物从其产生地运输至其最终的处理处置点，在“摇篮”到“坟墓”的危险废物管理系统中扮演了一个十分重要的角色，是废物生产者与最终处理、贮存者之间的关键环节。该定义涵盖了所有的运输方法，包括空运、铁路、公路和水路运输。对运输者的规定并不适用于从事生产现场危险废物运输的运输者，他们所运输的废物在生产现场接受处理处置。但必须注意的是，操作人员和运输者必须避免在生产现场附近的公共道路上运输危险废物。

一旦运输者从废物产生者或另一运输者处接收废物后，该运输者至多持有废物 10d，并且不需遵守任何新规定。但是如果持有时间超过 10d，该运输者被认为危废的暂时贮存者，并且要遵守相应的贮存规定。将危险废物运输入境或将不同的危险废物混合一同装运的运输者被定义为危险废物的产生者，必须遵守对危废生产者的有关规定。

运输者必须持有 EPA 的 ID 卡，遵循运输联单制度，正确处理危险废物的装卸工作以及服从其他相应的规定。

运输者必须按照联单上所注明的，将从产生者或上一运输者处接收来的危险废物全部转交。如果废物不能按联单上所示的转移，运输者必须与产生者联系，将危险废物退回或运往它处处理。在进行运输工作之前运输者必须持有操作证明和运输联单。一份联单留在产生者处，其余都由运输者携带。在危险废物的运输工作完毕后，运输者必须将一份联单保留三年。

即使产生者与运输者完全遵循相关的规定，运输危险废物仍然是十分危险的，事故仍有可能发生。为了防止这类事故的发生，规则规定了当泄漏事故发生时，运输者必须立即采取行动保护人身健康和自然环境，并且通知有关部门，关闭装卸货区域。

二、危险废物的运输方式

《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》规定，运输危险废物必须采取防止污染环境的措施，并遵守国家有关危险废物运输管理的规定。运输单位和个人在运输危险废物过程中，必须采取防扬散、防流失、防渗漏或其他防止污染环境的措施。禁止将危险废物与旅客在同一运输工具上载运。

危险废物的运输可根据产生地、要采取的处置方法、危险废物的特性和数量来选择适宜的运输方式。对于各类危险废物，最好的方法是使用专用公路槽车或铁路槽车，槽车应设有各种防腐衬里，以防运输过程中的腐蚀泄漏。

EPA 在 1981 年中的报告估计，每年产生的 2.6 亿吨危险废物中的 96%是在其产生地处置的。1989 年，NSWMA 报道了非现场处置废物的 98%是用卡车在公共道路上运输的。对美国危险废物的运输数据进行分析可以看出，铁路运输只占废物运输总量的 8%。

公路运输是用途最多的，亦是运用最广泛的。槽罐车可以进入大多数工业生产现场。铁路运输需要昂贵的铁轨和旁道，因此只适用于大批量的废物运输。槽罐是装载大批量危险废物的主要工具，而一般情况下危险废物通常是装在 55gal（美国：1gal=3.7853L）的桶里的。

装载废物的槽罐通常是铁或铝合金，有的是用钛、镍或不锈钢制成的。其容量在 4000～12000gal。铁路槽车主要是根据压力因素与非压力因素（如运输气体或液体）进行分类。各种类目下又有许多亚分类，如以压力、形态、底部排出阀门的种类、减压系统等进行细分。90%的铁路槽车是铁制的，铝制的也十分普遍。

三、危险废物的运输管理

在运输危险废物时，对装载操作人员和运输者，要进行专门的培训，并进行有关危险废物的装卸技术和运输中的注意事项等方面的知识教育，同时配备必要的防护工具，以确保操作人员和运输者的安全。对危险废物的运输，工作人员要使用专用的工作服、手套和眼镜。对易燃或易爆炸性固体废物，应当在专用场地上操作，场地要装配防爆装置和消除静电设备。对于毒性、生物毒性以及可能具有致癌作用的固体废物，为防止固体废物与皮肤、眼睛或呼吸道接触，操作人员必须配戴防毒面具。对于具有刺激性或致敏性的固体废物，也必须使用呼吸道防护器具。

公路运输是危险废物的常用运输方式。运输必须是接受过培训的司机和拥有专用或适宜运输的车辆。指定运输危险废物的车辆，应标有适当的危险符号。运输者必须持有有关运输材料的必要资料，并制定有废物泄露情况下的应急措施，防止意外事故的发生。

运输危险废物，必须采取防止污染环境的措施，并遵守国家有关危险货物运输管理的规定。经营者在运输前应认真验收运输的废物是否与运输单相符，决不允许有互不相容的危险废物混入；同时检查包装容器是否符合要求，查看标记是否清楚，尽可能熟悉产生者提供的偶然事故的应急措施。为了保证运输的安全性，运输者必须按照有关规定装载和堆积废物，若发生撒落、泄露及其他意外事故，运输者必须立即采取应急补救措施，妥善处理，并向环境保护行政主管部门呈报。在运输完之后，经营者必须认真填写危险废物转移联单，包括日期、车辆车号、运输许可证号、所运的废物种类等，以便接受主管部门的监督管理。

四、中国危险废物转移联单的管理办法

为加强对危险废物转移的有效监督，中国 1999 年 10 月 1 日开始实施《危险废物转移联单管理办法》。管理办法规定国务院环境保护行政主管部门对全国危险废物转移联单实施统一监督管理。各省、自治区人民政府环境保护行政主管部门对本行政区域内的联单实施监督管理。

危险废物产生单位在转移危险废物前，须按照国家有关规定报批危险废物转移计划；经批准后，产生单位应当向移出地环境保护行政主管部门申请领取联单。产生单位应当在危险废物转移前三日内报告移出地环境保护行政主管部门，并同时将预期到达时间报告接受地环境保护行政主管部门。

转移联单共分五联，颜色分别为：第一联，白色；第二联，红色；第三联，黄色；第四联，蓝色；第五联，绿色。联单编号由十位阿拉伯数字组成。第一位、第二位数字为省级行政区划代码，第三位、第四位数字为省辖市级行政区划代码，第五位、第六位数字为危险废物类别代码，其余四位数字由发放空白联单的危险废物移出地省辖市级人民政府环境保护行政主管部门按照危险废物转移流水号依次编制。联单由直辖市人民政府环境保护行政主管部门发放的，其编号第三位、第四位数字为零。

危险废物产生单位每转移一车、船（次）同类危险废物，应当填写一份联单。危险废物产生单位应当如实填写联单中产生单位栏目，并加盖公章，经交付危险废物运输单位核实验收签字后，将联单第一联副联自留存档，将联单第二联交移出地环境保护行政主管部门，联单第一联正联及其余各联交付运输单位随危险废物转移运行。

危险废物运输单位应当如实填写联单的运输单位栏目，按照国家有关危险物品运输的规定，将危险废物安全运抵联单载明的接受地点，并将联单第一联、第二联副联、第三联、第四联、第五联随转移的危险废物交付危险废物接受单位。

危险废物接受单位应当按照联单填写的内容对危险废物核实验收，如实填写联单中接受单位栏目并加盖公章。接受单位应当将联单第一联、第二联副联自接受危险废物之日起十日内交付产生单位，联单第一联由产生单位自留存档，联单第二联副联由产生单位在二日内报送移出地环境保护行政主管部门；接受单位将联单第三联交付运输单位存档；将联单第四联自留存档；将联单第五联自接受危险废物之日起二日内报送接受地环境保护行政主管部门。

转移危险废物采用联运方式的，前一运输单位须将联单各联交付后一运输单位随危险废物转移运行，后一运输单位必须按照联单的要求核对联单产生单位栏目事项和前一运输单位填写的运输单位栏目事项，经核对无误后填写联单的运输单位栏目并签字。经后一运输单位签字的联单第三联的复印件由前一运输单位自留存档，经接受单位签字的联单第三联由最后一运输单位自留存档。

联单保存期限为五年；贮存危险废物的，其联单保存期限与危险废物贮存期限相同。

第三节　危险废物的贮存

一、危险废物的贮存方式和类型

危险废物贮存是指危险废物再利用或无害化处理和最终处置前的存放行为。危险废物的贮存方式可分为集中贮存、隔离贮存、隔开贮存和分离贮存。集中贮存是指为危险废物集中处理、处置设施所附设的贮存设施和区域性的贮存设施；隔离贮存是指在同一房间或同一区域内，不同的物料之间分开一定的距离，非禁忌物料间用通道保持空间的贮存方式；隔开贮存是指在同一建筑或同一区域内，用隔板或墙将其与禁忌物料隔离的贮存方式；分离贮存是指在不同的建筑物或远离所有建筑的外部区域内的贮存方式。

危险废物贮存的类型主要有贮存容器、贮罐、地表蓄水池、填埋、废物堆栈和深井灌注等。

贮存容器是危险废物贮存最常用的各种形式之一。它是任何可移动的装置，物料在其中被贮存、运输、处理或管理。危险废物贮存容器的实例包括：55gal❶ 圆桶、大集装箱卡车、

❶ 1gal（美）$=3.78541\mathrm{dm}^3$，全书同。

铁路客车、小贮存桶及试管等。

贮罐是用于贮存或处理危险废物的固定设备。因为它可累积大量的物料，有时可达数万加仑，而被广泛地用于危险废物的贮存或累积。贮罐因其牢固的结构和多功能性而被用于处理危险废物。为确保贮罐系统可在其预期寿命内容纳危险废物，TSDF 的所有者和运作者须确保贮罐设计合理。RCRA 要求贮罐系统或部件的设计必须带有适当的地基、结构支撑和腐蚀防护以防止坍塌和泄漏的发生。为确保贮罐的合理设计，必须由一位独立的、有资格的、注册的专业工程师确认该装置满足上述要求。

地表蓄水池是一种天然的下沉地形结构，人造坑洞，或是主要由土质材料建造的堤防围起的区域（尽管可能衬有人造材料），被用于处理、贮存或处置液态危险废物。如贮水塘、贮水井和固定塘。

填埋是一种可以在土地上或土地中安置非液态危险废物的处置装置。填埋是美国产生的绝大部分危险废物的最终处置场所。

废物堆栈是一种处理或贮存非液态危险废物的露天堆栈。对这种装置的要求与对填埋的要求很相似，但不同的是，废物堆栈只可被用于暂时的贮存和处理，不能用于处置。

深井灌注是指把液状废物注入到地下与饮用水和矿脉层隔开的可渗透性的岩层中。在某些情况下，它是处置某些有害废物的安全处置方法。

二、危险废物的贮存容器要求

对于危险废物的贮存容器，除了使用符合标准的容器盛装危险废物外，根据表 8-1 的要求，应注意危险废物与贮存容器的相容性。盛装危险废物的容器材质和衬里要与危险废物相容，例如塑料容器不应用于贮存废溶剂。对于反应性危险废物，如含氰化物的废物，必须装在防湿防潮的密闭容器中，否则，一旦遇水或酸，就会产生氰化氢剧毒气体。对于腐蚀性危险废物，为防止容器泄漏，必须装在衬胶、衬玻璃或塑料的容器中，甚至用不锈钢容器。对于放射性危险废物，必须选择有安全防护屏蔽的包装容器。装载危险废物的容器及材质要满足相应的强度要求，而且必须完好无损，以防止泄露。液体危险废物可注入开孔直径不超过 70mm 并有放气孔的桶中进行贮存。盛装危险废物的容器上必须按《危险废物贮存污染控制标准》（GB 18597—2001）的有关规定贴上相应的标签。

危险废物的贮存容器也必须满足相应的强度要求，清洁、无锈、无擦伤及损坏。另外，贮存容器还要符合如下标准。

① 装有危险废物的容器必须密闭，只有在装入或是转移废物时方可开启。

② 废物必须与容器相容（例如腐蚀性的废物不能贮存在金属容器中）。

③ 装有废物的容器有泄漏损坏时必须立即处理并重新装入完好容器中。

④ 谨慎操作以防容器破裂废物泄漏。

⑤ 不相容的危险废物不能混合存放。

⑥ 必须对容器进行定期的检查来评估其安全状况。

⑦ 装有易燃易反应危险废物的容器必须放置在至少离安全线 15m 以外。

对危险废物贮存容器不再用于贮存危险废物时，必须清除所有的危险废物及其残余物，若该容器不在作为他用，则不需清除而应作为危险废物一同处理。

必须对贮存危险废物的槽进行结构完整性、废物相容性的评估。评价涉及到设计标准、防腐性能、废物特性与槽的容量等方面。一般情况下要求系统中有二级容器和泄漏检测控制，以防止液体渗漏，检测并收集漏液。

三、危险废物贮存设施的运行管理与安全防护监测

1. 危险废物贮存设施的运行与管理

① 从事危险废物贮存的单位，必须得到有资质单位出具的该危险废物样品物理和化学性质的分析报告，认定可以贮存后，方可接收。

② 危险废物贮存前必须进行检验，确保同预定接收的危险废物一致，并登记注册。

③ 从事危险废物贮存的单位不得接收未粘贴符合《危险废物贮存污染控制标准》(GB 18597—2001) 的有关规定的标签或标签没按规定填写的危险废物。

④ 盛装在容器内的同类危险废物可以堆叠存放。

⑤ 每个堆间应留有搬运通道。

⑥ 不得将不相容的危险废物混合或合并存放。

⑦ 危险废物产生者和危险废物贮存设施经营者均须做好危险废物情况的记录，记录上须注明危险废物的名称、来源、数量、特性和包装容器的类别、入库日期、存放库位、危险废物出库日期及接收单位名称。危险废物的记录和货单在危险废物取回后应继续保留三年，以备核查。

⑧ 贮存设施经营者必须定期对所贮存的危险废物包装容器及贮存设施进行检查，发现破损应及时采取措施清理更换。

⑨ 泄漏液、清洗液、浸出液必须符合《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 的要求方可排放，气体导出口排出的气体经处理后，应满足《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996) 和《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—1993) 的要求。

2. 危险废物贮存设施的安全防护与检测

① 危险废物贮存设施都必须按《环境保护图形标志-固体废物贮存（处置）场》(GB 15562.2—1995) 的规定设置警示标志。

② 危险废物贮存设施周围应设置围墙或其他防护栅栏。

③ 危险废物贮存设施应配备通讯设备、照明设施、安全防护服装及工具，并设有应急防护设施。

④ 危险废物贮存设施内清理出来的泄漏物，一律按危险废物处理。

⑤ 危险废物管理者必须按国家污染源管理要求对危险废物贮存设施进行监测。

四、危险废物贮存设施的关闭

① 危险废物贮存设施经营者在关闭设施前必须提交关闭计划书，经批准后方可执行；

② 危险废物贮存设施经营者必须采取措施消除贮存设施对周边环境所造成的污染；

③ 无法消除污染的设备、土壤、墙体等按危险废物处理，并运至正在营运的危险废物处理处置场或其他贮存设施中进行处理处置；

④ 当监测部门的监测结果表明已不存在污染时，方可摘下警示标志，撤离留守人员。

五、危险废物贮存设施的选址与设计原则

1. 危险废物集中贮存设施的选址

① 地质结构稳定，地震烈度不超过 7 度的区域内；

② 设施底部必须高于地下水最高水位；

③ 场界应位于居民区 800m 以外，地表水域 150m 以外；

④ 应避免建在溶洞区或易受严重自然灾害如洪水、滑坡、泥石流、潮汐等影响的地区；

⑤ 应在易燃、易爆等危险品仓库、高压输电线路防护区域以外；

⑥ 应位于居民中心区常年最大风频的下风向；

⑦ 集中贮存的废物堆选址除满足以上要求外，还应满足基础必须防渗，防渗层为至少1m厚黏土层（渗透系数$\leqslant 10^{-7}$cm/s），或2mm厚的高密度聚乙烯，或至少2mm厚的其他人工材料，渗透系数$\leqslant 10^{-10}$cm/s的要求。

2. 危险废物贮存设施的设计原则

① 地面与裙脚要用坚固、防渗的材料建造，建筑材料必须与危险废物相容；

② 必须有泄漏液体收集装置、气体导出口及气体净化装置；

③ 设施内要有安全照明设施和观察窗口；

④ 用以存放装载液体、半固体危险废物容器的地方，必须有耐腐蚀的硬化地面，且表面无裂隙；

⑤ 应设计堵截泄漏的裙脚，地面与裙脚所围建的容积不低于堵截最大容器的最大储量或总储量的1/5；

⑥ 不相容的危险废物必须分开存放，并设有隔离间隔断。

3. 危险废物的堆放

① 基础必须防渗，防渗层为至少1m厚黏土层（渗透系数$\leqslant 10^{-7}$cm/s），或2mm厚高密度聚乙烯，或至少2mm厚的其他人工材料，渗透系数$\leqslant 10^{-10}$cm/s；

② 堆放危险废物的高度应根据地面承载能力确定；

③ 衬里放在一个基础或底座上；

④ 衬里要能够覆盖危险废物或其溶出物可能涉及到的范围；

⑤ 衬里材料与堆放危险废物相容；

⑥ 在衬里上设计、建造浸出液收集清除系统；

⑦ 应设计建造径流疏导系统，保证能防止25年一遇的暴雨不会流到危险废物堆里；

⑧ 危险废物堆内设计雨水收集池，并能收集25年一遇的暴雨24h降水量；

⑨ 危险废物堆要防风、防雨、防晒；

⑩ 产生量大的危险废物可以散装方式堆放贮存在按上述要求设计的废物堆里；

⑪ 不相容的危险废物不能堆放在一起；

⑫ 总贮存量不超过300kg（L）的危险废物要放入符合标准的容器内，加上标签，容器放入坚固的柜或箱中，柜或箱应设多个直径不少于30mm的排气孔。不相容危险废物要分别存放或存放在不渗透间隔分开的区域内，每个部分都应有防漏裙脚或储漏盘，防漏裙脚或储漏盘的材料要与危险废物相容。

第三篇　危险废物的处理与处置



第九章　危险废物的物理化学处理

物理处理方法是利用危险废物在物理和化学性质上的差异，将其有害成分进行分离或浓缩，以利于集中处理或综合利用的方法。废物的物理化学性质包括物质的形态、在各种溶剂中的溶解度、密度、挥发性、沸点、氧化还原性等。只有把握住危险废物的这些性质，才能根据其特性采用不同的处理措施。

物理法分为相分离法和组分分离法。相分离法主要包括重力沉降法、过滤、除油、超滤、离心、气浮和混凝等。组分分离法主要包括膜分离法（电渗析、反渗透）、离子交换法、活性炭吸附法、吹提法和汽提法、萃取法（液液萃取、超临界萃取）等。

通过化学反应去除废物中有害成分的方法称为化学处理方法。废物的化学处理能力与废物中各组分的化学性质有关。它包括酸碱性、氧化还原性、沉淀反应、配合反应以及危险废物的化学活性如易燃性、腐蚀性、亲和性等。

化学处理法有化学氧化法（臭氧氧化法、过氧化氢法、氯气氧化法和紫外光催化氧化）、化学还原法、中和法、化学沉淀法等。

它们的各自应用特点：①相分离工艺，可用于减少废物的体积或资源回收；②组分分离工艺，适用于多组分的单相废物流，可以按其不同离子或分子进行分离；③化学转化工艺，是以化学反应为媒介实现去除危险废物的毒性、回收或减少废物流中某些化学组分体积的目的。危险废物往往具有多种有害特性，难于通过单一的方法将其无害化、稳定化。实际处理过程通常需要对其进行物理化学方法的集成处理，才能达到最终的处理效果。

第一节　危险废物的物理分离

一、相分离

对于泥浆、污泥和乳浊液这一类多相的危险废物进行脱毒或回收处理之前，常常需要进行相分离的预处理。相分离能明显减少废物的体积。尤其是当有害废物富集于某相中时，其优势更为突出。它可实现废物有害组分的浓缩，利于后续的进一步处理。相分离过程通常属于机械的分离方法，具有低成本和简单的特点，可广泛应用于多种废物组分的分离。

1. 重力沉降法

（1）应用对象　对于可沉降泥浆这类废物，沉降或者重力澄清是最简单的分离方法。其流出物为污泥和上清液。如果污泥中的成分都是可溶性物质，则其上清液通常为溶液。

（2）基本原理　在重力作用下，使悬浮液中密度大于水的悬浮固体下沉，从而与水分离的处理方法，称为重力沉降法。根据水中悬浮固体浓度的高低，固体颗粒絮凝性能的强弱，沉降可分为自由沉降、絮凝沉降、成层沉降和压缩等四种类型。

（3）工艺过程　实际操作中，采用沉淀池进行重力沉降，沉淀池按池内水流方向的不

同，可分为平流式沉淀池、辐流式沉淀池和竖流式沉淀池。

2. 气浮法

（1）应用对象　浮选在危险废物处理中的应用是从溶液或混合悬浮液中去除氰化物。将亚铁盐加到含氰化物的溶液中，溶液中会形成亚铁氰化物的沉淀。这种沉淀就能从溶液中被浮选出来，从而将氰化物去除。实验结果表明，在一定的条件下，95%的配位氰化物可以被去除。

（2）基本原理　借助于水的浮力，使水中不溶态污染物浮出水面，然后用机械刮除浮渣的方法称为浮力浮上法。浮力浮上法可分为自然浮上法、气泡浮升法和药剂浮选法三类。当分散相物质是乳化油或弱亲水性悬浮物时，就需要在水中产生微细泡，使分散相粒子黏附于气泡上一起浮升到水面，这就是气泡浮升法，简称气浮法。

（3）工艺过程　气浮设施主要由加压泵、溶气罐、释放器和气浮池等基本设备组成。按照加压水的来源和数量，压力溶气气浮有全部进水加压，部分进水加压和部分回流水加压三种基本流程。

如图 9-1 所示，投加了混凝剂的原水与压缩空气一起进入溶气灌内，并停留 1～3min，使空气溶于水。溶气水由罐底引出，通过释放器减压后进入气浮池。此时，水中溶解的过饱和空气便以细微气泡逸出，与水中的悬浮物粒子黏附而浮升到水面。浮渣由刮渣机定期刮入浮渣槽排出。这种工艺虽有溶气量大的优点，但动力消耗大，絮凝体容易在加压和溶气过程中破碎，水中的悬浮粒子容易在溶气罐填料上沉积和堵塞释放器。

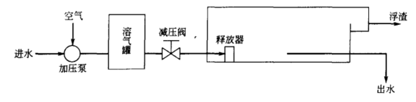


图 9-1　气浮流程的系统配置

为了达到较好的气浮效果，可以采用部分回流水加压的工艺。即从处理后的净化水中抽出 10%～30%作为溶气用水，而全部原水都进行混凝处理后进行气浮。这种工艺不仅能耗低，混凝剂利用充分，而且操作比较稳定，因而应用最为普遍。

3. 除油

（1）应用对象　废油主要来源于石油、石油化工、钢铁、焦化、煤气发生站和机械加工等工业企业。废油的含油量及其特征，随工业种类、工艺流程、设备和操作条件不同而有差异。

（2）基本原理　废水中所含的油类，除重焦油的相对密度可达 1.1 以上外，其余的相对密度都小于 1。对于含油相对密度小于 1 的废油处理，油类在水中的存在形式可分为浮油、分散油、乳化油和溶解油 4 类。①浮油，这种油珠粒径一般大于 100μm。易浮于水面，形成油膜或油层。②分散油，油珠粒径一般为 10～100μm，以微小油珠悬浮于水中，不稳定，静止一段时间后往往形成浮油。③乳化油，油珠粒径小于 10μm，一般为 0.1～2μm。往往因水中含有表面活性剂而使油珠成为稳定的乳化液。④溶解油，油珠粒径比乳化油还小，有的可小到几纳米，是溶于水的油微粒。

对于油类这种相对密度小于 1 的强疏水性物质，可以依靠水的浮力使其自发地浮升到水

面，然后采用机械装置隔除。这种方法常称为隔油。

(3) 工艺过程　目前常用的隔油池有平流式隔油池和斜板式隔油池两类。平流式隔油池优点是构造简单，便于运行管理，除油效果稳定。缺点是池体大，占地面积多。斜板隔油池停留时间短，一般不大于 30min，占地面积小，斜板材料应耐腐蚀，不沾油和光洁度好。

4. 混凝法

(1) 应用对象　从钢铁工业废水中去除重金属；从铝生产废水中去除氟；从铜熔烧和精炼以及其他金属炼制的工业废水中去除重金属，都可以采用混凝法处理。

(2) 基本原理　混凝法，是指在混凝剂的作用下，使废水中的胶体和细微悬浮物凝聚为絮凝体，然后予以分离的方法。胶体粒子的粒径范围在 0.1～1nm。由于布朗运动，水合作用，尤其是静电引力的作用，胶体在水中长期保持悬浮状态，静置而不沉。这样就需要投加混凝剂，使胶体颗粒凝聚成大粒径的颗粒，才能用沉降、气浮等常规固液分离法去除。混凝法既可以降低原水的浊度、色度等感官指标，又可以去除包括病毒、细菌在内的多种有毒有害物质，例如硫酸铝混凝剂可去除 95%～99%得柯萨奇病毒，而三氯化铁混凝剂可去除 92%～94%的这种病毒，经混凝、沉淀和过滤后，能去除水中的大肠杆菌达 98%。

(3) 工艺过程　混凝过程是在混凝剂的离解和水解作用下，使水中的胶体污染物和细微悬浮物脱稳并聚集为具有可分离性的絮凝体的过程，其中包括凝聚和絮凝两个过程。

为了获得易于分离的絮凝体和尽可能低的出水浊度，就必须根据原水中胶体和细微悬浮物的性质、浓度和介质性状，正确控制过程的工艺条件。这些工艺条件包括水温、pH 值、混凝剂的种类和用量，以及搅拌强度和搅拌时间等。

(4) 工程应用　含多环芳烃废水的处理，一直受到人们的重视，其主要原因是不少多环芳烃对人类具有致癌作用。在诸多的多环芳烃中，尤以苯并[*a*]芘的致癌作用最具有代表性。这类多环芳烃主要来自一些工业生产中，如石油炼制、工业废物的焚烧、燃料的燃烧以及森林及草原的失火均是多环芳烃的来源。在炼油厂及石化厂的废水中，苯并[*a*]芘的含量约为 0.13～0.6mg/L。对于这样一种危险废物，可以采用混凝法来处理。在研究用三氯化铁硫酸铝处理莱茵河河水过程中发现，当苯并[*a*]芘的起始浓度为 0.0002～0.002mg/L 时，利用混凝沉降法，可以使其去除率达到 90%左右。

人们早期使用的有机氯杀虫剂，如六六六、DDT、狄氏剂及艾氏剂等，与多氯联苯一样，也是危险废物的一类。有机氯杀虫剂在水中的溶解度一般均较小，因此以固相或液相分散在废水中的有机氯杀虫剂，均可用混凝沉降法予以有效地去除。但是混凝沉降法对于去除低浓度溶于水中的有机氯杀虫剂其效果不很理想。有机氯杀虫剂的浓度小于 1μg/L，并且 pH 值为 6.0～7.0 时，使用 50～150mg/L 的硫酸铝进行混凝沉降，并不能有效地将其去除。当水中存在较多的悬浮固体时，因为混凝沉降剂悬浮固体对有机氯杀虫剂的吸附，可使其在废水中的去除率可以得到提高。另据研究表明，5mg/L 的硫酸铝和 2mg/L 的聚丙烯酰胺对 DDT 和六六六均有良好的混凝沉降作用。

5. 过滤

(1) 应用对象　过滤技术主要用于去除水体中的微小颗粒物质。去除的水体中有机物含量较低，通常小于 1000mg/L。它一般用于重力沉降金属物质或无机物后对剩余的上清液中颗粒的去除。

(2) 基本原理　过滤是许多工业废水和污泥处理厂中用来进行固液分离的一种成熟方法。对于危险废物处理而言，过滤有两种作用：①净化液体，从液体中去除悬浮物；②通过

去除混合物中的液体，可以增加固体的浓度，减少体积，从而产生高浓度的固液混合物。

作为一种废水处理工艺，过滤通常紧跟在絮凝（或）沉淀等某些工艺后面。过滤在技术上和经济上都可以和其他污泥脱水工艺相竞争。过滤是通过强迫流体穿过一种多孔介质而使流体中的悬浮物同流体分离。由于流体穿过介质，悬浮颗粒被截流在介质表面和介质内。过滤介质可以是一种粒状的原阻拦层，例如砂、焦煤或多孔陶瓷，或是一种细阻挡层，比如一种过滤布或格网；或由一种用处置材料组成的原阻挡层，例如粉状硅藻土或废灰。迫使流体穿过介质的压力可以由重力、正压力或真空产生。过滤的用途与过滤器类型与特性密切相关。

（3）工艺过程与工程应用

① 粒状介质过滤器，它是从水溶液中去除悬浮固体用途最广的过滤器之一。

② 固定介质连续更新表面过滤。这类过滤设备可以分为真空转鼓过滤器、微筛网和盘式过滤器等，其中真空转鼓过滤器应用最广。

③ 板框压滤机，板框压滤机由一系列板或框架组成，交错安装在一个支架上，通过一个大的螺旋支撑物拧在一起。板框压滤机过滤面积大，适用范围广，可广泛应用于石油、化工、冶金、矿山、染料、制药、食品、环保等行业；适用于颗粒小、浓度低、黏度较大的悬浮液分离，是细、黏等难过滤物料分离的理想设备。

6. 超滤

（1）应用对象　超滤可用于电镀涂料的再生、漂洗水的回收、全局加工油排出物的处理。用来处理纺织行业的上胶废水和电子元件制造中的冲洗废水也有报道。

（2）基本原理　超滤是一种筛孔分离过程，主要用来截留相对分子质量大于 500 小于 500000 的物质。在静压差的作用下，原料液中溶剂和小分子的溶质粒子从高压的料液侧透过膜到低压侧，通常称为滤出液或透过液。而大分子的溶质粒子组分被膜所阻截，使它们在滤剩液中浓度增大。

为了防止膜结垢，溶液必须以较高的速度透过膜，但是这样会导致膜分离效率下降。如果要改善分离效率，可以使原料液回流多次透过超滤膜或采用超滤装置串联的方式。

（3）工艺过程　大多数超滤膜是聚合物或共聚物的合成膜，主要有醋酸纤维超滤膜、聚砜类超滤膜和聚砜酰胺超滤膜。此外，聚丙烯腈也是一种很好的超滤膜材料。

超滤的基本操作有三种：①重过滤操作，在料液中含有不同相对分子质量的溶质，通过不断地加入纯水以补充滤出液的体积，小分子溶质逐渐被滤出液带走，从而提纯大分子溶质的目的；②间歇操作；③连续式操作，组件的配置有单级和多级两类。这种形式有利于提高超滤效率。超滤装置可单独运行，也可与其他处理工艺结合应用于各种分离过程。

7. 离心分离法

（1）应用对象　在危险废物处理中，离心的主要用途是废水污泥的脱水、油水混合物的分离、粒子的分级和去除、提取物的纯化、胶卷废品中的银等贵金属的回收等。

（2）基本原理　物体高速旋转时，产生离心力场。利用离心力分离废水中密度与水不同的悬浮物的处理方法，就是离心力分离法。当悬浮颗粒比流体更稠密，那么颗粒就将向离心力方向移动，即向转动容器的外边缘移动。当颗粒不如流体稠密，那么颗粒将保持在转动容器的中心附近，流体则移向容器的边缘。两种方法均能够把均匀分散在流体中的粒子，依靠离心作用集中在一个特定的区域。然后在此区域把这种较高浓度的混合物去除掉。离心力在沉淀过程中类似于重力。但离心分离时，该力相当于重力的数千倍。

（3）工艺过程　离心分离被广泛用在工业的各个生产过程和废水处理中。离心分离器分为两类：沉降离心分离器和过滤离心分离器。在沉降离心分离器中，固体以层状或块状形式积累在转动容器的内壁上；在过滤离心分离器中，粒状固体块通过转筒沉积在过滤介质上。

二、组分分离

组分分离是一种多组分废物流的物理分离，按不同种类的离子或分子进行分离的物理方法。

1. 活性炭吸附法

（1）应用对象　吸附是一个在两相界面上组分积聚或者浓缩的过程。目前在环境应用领域中被广泛运用的吸附剂是活性炭。活性炭的比表面积可达 $1500m^2/g$；它具有非极性表面，为疏水性和亲有机物的吸附剂。

在危险废物处置中，活性炭吸附主要用于处理溶解性有机物含量小于5%、吸附溶解性的重金属及其他无机污染物。活性炭一般分为粉末状和颗粒状两种形式。颗粒状的活性炭主要用于去除工业废水中的大量有毒有机物，它的吸附能力比粉末状的低些，生产成本高，但再生后可重复使用，并且使用时劳动条件好。粉末状活性炭主要用于生化处理系统中，它的吸附能力强，制备容易，成本低，但再生困难，不易重复使用。

（2）基本原理　根据表面吸附力的不同，吸附可分为物理吸附、化学吸附和离子交换吸附三种类型。通过对活性炭颗粒的吸附特性研究，可以发现它的吸附特性主要由它的多孔结构、特有的巨大比表面积所决定。

（3）工艺过程　吸附操作方式分为静态间歇式和动态连续式两种。前者多用于实验研究或小规模的废水处理中，而生产运行一般采用动态连续方式。动态连续吸附是废水在流动条件下进行的操作。动态吸附有固定床、移动床和流化床等三种方式。

（4）工程应用　活性炭法在危险废物处理中有着广泛的应用。活性炭对无机物如锑、铋、锡、汞、铅、镍、六价铬，有机物如芳香烃、卤代烃、农药、酚类和酞酸类等都有良好的吸附能力。

研究表明，废水中的六价铬，在酸性条件下，以 $HCrO_4^-$ 及 CrO_4^{2-} 形式被活性炭吸附。在碱性条件下，被还原为三价铬。被活性炭吸附的六价铬可用碱或酸进行再生。前者经再生被解脱下来的是三价铬，后者是六价铬。

活性炭对汞也有很好的吸附能力。对含氯化汞，硫酸汞，氯化甲基汞浓度各为4mg/L的水溶液投加粉状炭进行吸附等温实验表明，用Freundlich公式整理得到的吸附等温式的 $1/n$ 值都在0.1～0.5范围内，表明汞是易为活性炭吸附的。

废水中的多氯联苯可以用粉状活性炭或颗粒活性炭吸附而去除。再生可用热再生法，以溶剂萃取法回收。如用8～32目的活性炭200g，其中已吸附质量为0.1%的多氯联苯，可与400mL苯在50℃加热3～5h，即可去除95%～98%的多氯联苯。出水中的多氯联苯含量可控制在 $1\mu g/L$ 以下。活性炭也常用于吸附有机氯杀虫剂。

2. 吹提法

（1）应用对象　吹提法适用于去除浓度较低但挥发性较强的组分，如废水中的 CO_2、H_2S、HCN、CS_2 等溶解性有害气体。该法还可以用于除去水中的氨，若水中存在铵根离子，可用碱将其转变为易挥发性的氨，再用吹提法去除。被挥发性化合物污染的水体，可以用吹提法使其中的有机物除去，达到提高水质的目的。

（2）基本原理　吹提法的基本原理是将空气通入废水中，改变有毒有害气体在水中的气

液平衡关系，使这些挥发物质由液相转变为气相，然后予以收集或者扩散到大气中去。实践证明，吹提法对于去除废水中的挥发性有机物非常有效，尤其是低浓度的有机废水（<200mg/L）。其推动力为废水中挥发物质的浓度与大气中该物质的浓度差。

吹提法不仅可以脱除原来存在于废水中的溶解气体，也可以脱除化学转化而形成的溶解性气体。由于吹提法是一个气液传质过程，污染物不断的由液相转入气相，容易引起二次污染。为了防止二次污染，通常有以下三类方法：①中等浓度的有害气体，可以导入炉内燃烧；②高浓度的有害气体应回收利用；③符合排放标准时，可以向大气排放。

（3）工艺过程　填料塔是吹提法的主要工艺之一。该过程主要是通过空气和污水的错流运行来穿过填料，这些填料为传质过程提供了必要的比表面积，有利于提高传质效率。根据传质过程，当过程达到平衡后，可以列出以下物料衡算式：

$$Q_w(c_{in}-c_{out})=Q_a(A_{out}-A_{in}) \tag{9-1}$$

式中　Q_w——水流速度，m^3/s；

c——水中污染物浓度，$kmol/m^3$；

Q_a——空气流速，m^3/s；

A——空气中污染物浓度，$kmol/m^3$。

假设流入空气中不含有污染物（$A_{in}=0$）以及排出的水中同样不含有污染物（$c_{out}=0$），那么填料塔的工作效率就是100%。最终，排出空气的污染物浓度就由亨利常数来决定。通常，亨利常数随着温度的升高而增加，随着污染物在溶液中溶解度减小而增加。假设存在如下平衡：

$$A_{out}=Hc_{in}$$

$$Q_w c_{in}=Q_a H c_{in}$$

$$Q_w=Q_a H \tag{9-2}$$

或者是

$$H(Q_a/Q_w)=1 \tag{9-3}$$

这个理论关系是只适用于理想的平衡状态和完全吹提。可用 $R=H(Q_a/Q_w)$ 来表示吹提因子。这个 R 值通常要大于1吹提才会发生，将 Q_a/Q_w 称为气液比。

吹提系统通常适用于浓度小于几百毫克每升的挥发性有机物。对于非挥发性的有机物（一些 $H<0.01$）不能很有效的处理。吹提法适用于大多数的挥发性有机物并且能将污染物浓度降到很低。如果设计合理正确，填料塔去除率可以达到99.9%。

3. 汽提法

（1）应用对象　汽提法用于危险废物处理时，适用于大量废水中去除少量的易挥发性物质，如硫化氢和挥发性酚等。

（2）基本原理　汽提法的基本原理与吹提法相同，只是所使用的介质不是空气而是水蒸气。用水蒸气与废水直接接触，将废水中的挥发性有毒有害物质按一定比例扩散到气相中去，从而达到从废水中分离污染物的目的。汽提法分离污染物的机理视污染物的性质而异，一般归纳为以下两种。

① 简单蒸馏。对于与水互溶的挥发性物质，利用其在气液平衡条件下，在气相中的浓度大于在液相中的浓度这一特性，通过蒸气直接加热，使其在沸点下按一定比例富集于气相中，实现分离。

② 蒸气蒸馏。对于与水不互溶或几乎不互溶的挥发性污染物质，利用混合液的沸点低于两组分沸点这一特性，可将高沸点挥发物在较低温度下予以分离。例如废水中的松节油、

苯胺、酚、硝基苯等物质，在低于100℃的条件下，应用蒸气蒸馏法可将其有效脱除。

（3）工艺过程　汽提通常都在封闭的塔内进行。重要的汽提塔有填料塔和板式塔。板式塔是一种传质效率比填料塔更高的设备。这种塔的关键部件是塔板，根据塔板结构的不同，又可分为泡罩塔、浮阀塔、筛板塔、舌形塔和浮动喷射塔等，其中前三种应用较广。

（4）工程应用　汽提法最早用于从含酚废水中回收挥发性酚。废水预热至100℃后，由汽提塔的顶部淋下，与上升的蒸气流相遇，在填料层中或塔板上进行传质。净化后的废水由集水槽排走。蒸气和酚的混合气体从塔顶排出，由鼓风机压入再生段回收酚。含酚蒸气由再生段的底部送入，先与淋下的循环碱液逆流相遇，再与补充的新碱液相遇，经化学吸收而脱酚，净化后的蒸气进入汽提段循环使用。

扬州农药厂氯化苯生产过程中排出含苯废水及氯苯地面冲洗水每年1000多吨，将含苯的废水在曝气釜中用夹套维持一定温度，再用直接蒸气和空气吹脱，吹出的苯和氯苯冷却后进入苯水分离器，分出苯和氯苯，尾气经活性炭吸附后排放。工厂每年可回收苯和氯苯2t，减少含苯废水1820t。

4. 萃取法

（1）液液萃取

① 应用对象。液液萃取技术主要用于去除高浓度、可选择和分离的有机废物，在石油和石化行业萃取技术应用很广。浓缩废液经溶剂萃取后的残液很少能直接排放到地表水中，需作进一步处理。溶剂萃取法不适合处理浓度很稀的废液，以及回收洗涤液中低浓度或中浓度的挥发性溶剂。

② 基本原理。当某一种溶质溶解在两个互不相容的溶剂中时，若溶质在两相中的分子状态相同，在一定的温度下，溶质在两相中平衡浓度的比值为一常数，这种关系称为分配定律。液液萃取就是利用液体混合物各组分在某溶剂中溶解度的差异而实现分离液体混合物的一种方法。

③ 工艺过程。如图9-2，液液萃取工艺过程主要包括以下三个工序：混合，即把萃取剂与废水进行充分接触，使溶质从废水中转移到萃取剂中去；分离，即使得萃取相与萃余相分层分离；回收，即分别从两相中回收萃取剂和溶质。



图9-2　萃取过程示意

根据萃取剂与废水接触方式的不同，萃取作业可分为间歇式和连续式两种；根据两相接触次数的不同，萃取流程可分为单级萃取和多级萃取两种，后者又分为错流和逆流两种方式；其中最常用的是多级逆流萃取流程。

④ 工程应用。酚类是农药、染料、油漆、制药、感光材料行业的废水，是国家规定严格控制的污染物。工业上常用萃取法回收废水中的酚。

上海高桥化工厂用振动筛板塔，N-503加上异丙苯混合液作萃取剂，在油水比（1～1.5）∶1的条件下萃取进水含酚量2%～3%的化工废水，萃取处理后含酚量＜100mg/L，脱酚率＞99.7%。用乙二醇二醋酸酯、苄基醛酸酯、烷基磷、醚类萃取间甲酚、邻甲酚、邻苯二酚、间苯二酚废水，亦有较好的效果。据资料报道，制药废水中酚、青霉素、维生素等类

物质也可用萃取法回收。

(2) 超临界萃取

① 应用对象。危险废物处理技术中，超临界萃取是一种正在兴起的新型组分分离技术。废物中的脂肪烃、烯烃、简单的芳香族化合物（如苯、甲苯、多环芳香族化合物、苯酚等）都是超临界萃取技术的处理对象。

② 基本原理。超临界流体（supercritical fluid）是在超过临界温度、临界压力状态下的一种介于液体和气体性质之间的流体。超临界流体通常兼有液体和气体的某些特性，既具有接近气体的黏度和渗透能力，又具有接近液体的密度和溶解能力，这意味着超临界萃取可以在较快的传质速率和有利的相平衡条件下进行。常用的超临界流体有二氧化碳、水、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷和氨等，研究最多的超临界流体是二氧化碳和水。二氧化碳和水比人工合成的化学物质环境负荷小，无毒，无可燃性，易于从自然界中摄取，代替有机溶剂作为反应介质具有广阔的应用前景。另一个主要原因是它们的密度、离子积、介电常数、溶解度等物理性能随温度和压力的调节可在很广的范围内变化，因此，超临界条件下，一种介质就可以起到多种介质的作用。

③ 工艺过程。根据溶剂再生方法的不同，超临界萃取的工艺可分为等温变压法、等压变温法、吸附吸收法和添加惰性气体的等压法等四类。等温变压法和等压变温法是常用的手段。

等温变压法 在超临界萃取过程中，污水或固体首先进入萃取柱内，通过加压器加压加热到超临界状态下的液体陆续加入柱内。经过充分混合，污水中的污染物溶解于超临界液体中。随后，超临界液体通过减压阀并且膨胀。膨胀后的超临界液体降低了有机污染物在其中的溶解性。这样就导致了污染物从萃取液体中分离出来。最后，超临界液体通过再压缩回流到萃取柱内。

等压变温法 除了改变超临界液体的压力外，也可以在恒压下通过热交换器来改变液体的温度。这同样导致有机污染物在超临界液体中溶解度的降低，从而达到组分分离的目的。在这种操作情况下，被分离出的超临界液体还是通过原来的热交换器来进行冷却。

④ 工程应用。在超临界萃取危险固体废物中，二氧化碳流体是一个非常重要的萃取剂。利用二氧化碳超临界流体可以从土壤、飞灰、沉积物以及其他危险固体废物中萃取出多氯联苯和有机氯农药。整个萃取多氯联苯操作过程在 30.5MPa、80℃下进行，达到平衡过程需要 10min，动态萃取过程耗费 40min，流体流速为 2.5mL/min。而萃取有机氯农药操作过程在 30MPa、50℃下进行，达到平衡过程需要 20min，动态萃取过程耗费 30min，流体流速为 1.0mL/min。

5. 膜分离法

膜分离法是利用特殊的薄膜对液体中的成分进行选择性分离的技术。膜分离法在工业应用中是一种比较成熟的技术。膜是指可以通过水、离子和小分子之类的半透膜。膜分离法不同于传统的过滤法。根据溶质或溶剂透过膜的推动力不同，膜分离法可分为三类：①以电动势为推动力的电渗析和电渗透；②以浓度差为推动力扩散渗析和自然渗透；③以压力差为推动力的压渗析、反渗透、超滤和微滤。这里我们主要介绍两种电渗析和反渗透。

膜分离法的主要特点有，在膜分离过程中，不发生相变化，能量的转化效率高；一般不需要投加其他物质，节省材料和化学药品；膜分离过程中，分离和浓缩同时进行，能回收有价值的物质；根据膜的选择透过性和膜孔径的大小，可将不同粒径的物质分开，这使物质得

到纯化而不改变其原有的性质；膜分离过程，不会破坏对热敏感和对热不稳定的物质。

在工业生产中，膜分离法常常会产生结垢，这就大大限制了膜分离法在许多危险废物处置中的应用。因为在膜分离法中产生的有毒物质难以有效的去除。目前，人们在不断地研究能够抵制结垢的半透膜以及阻止结垢产生的新工艺。

（1）电渗析

① 应用对象。在危险废物处理，电渗析法用来对含有有害组分的溶液进行组分浓缩或稀释，使其富集后加以去除。电渗析法可有效地浓缩工业废水中的无机酸、碱、金属盐及有机电解质等。例如回收酸洗废水中的酸；回收含铬、铜、镍、镉等重金属离子和废水中的氰化物。

② 基本原理。电渗析法就是溶液在直流电的作用下，离子与水发生分离的过程。电渗析器中交替排列着许多阳膜和阴膜，分隔成一系列的小水室。当原水进入这些小水室时，在直流电的作用下，溶液中的离子作定向移动。阳膜只允许阳离子通过而把阴离子截留下来；阴膜只允许阴离子通过而把阳离子截留下来。结果使这些小室的一部分变成含离子很少的淡水室，出水称为淡水。而与淡水室相邻的小室则变成聚集大量离子的浓水室，出水称为浓水。从而使离子得到了分离和浓缩，废水得到了净化。

此过程中的关键是半透膜，即离子交换膜，要取得好的处理效果，要求离子交换膜的选择透过性高于95%以上；要求离子交换膜导电能力应大于溶液的导电能力；交换容量大；溶胀率和含水率适量；化学稳定性好和机械强度大。

离子交换膜按活性基团的不同分为阴离子交换膜、阳离子交换膜和特殊离子交换膜。按膜体结构的不同，离子交换膜又可分为异相膜、均相膜和半均相膜三种。

③ 工艺过程。在废水处理中，根据工艺特点电渗析操作有两种类型：一种是由阳膜和阴膜交替排列而成的普通电渗析工艺，主要用来从废水中单纯分离污染物离子，或者把废水中的污染物离子和非电解质污染物分离开来，再用其他方法处理；另一种是由复合膜与阳膜构成的特殊电渗析分离工艺，利用复合膜中的极化反应和极室中的电极反应以产生氢离子和氢氧根离子，从废水中制取酸和碱。

④ 工程应用。电渗析法在废水处理实践中应用得最普遍的有：a. 处理碱法造纸废液，从浓液中回收碱，从淡液中回收木质素；b. 从含金属离子的废水中分离和浓缩重金属离子，然后对浓缩液进一步处理或回收利用；c. 从放射性废水中分离放射性元素；d. 从芒硝废液中制取硫酸和氢氧化钠；e. 从酸洗废液中制取硫酸及沉积重金属离子；f. 处理电镀废水和废液等。

电渗析法在对于废液中镍的回收也有成功的应用。废液进入电渗析设备前需经过过滤等预处理，以去除其中的悬浮杂质及有机物，然后分别进入电渗析器。经电渗析处理后，浓水中镍的浓度增高，可以返回镀槽重复使用。淡水中镍浓度较少，可以返回水洗槽用作清洗水的补充水。用这种方法可以达到废水密闭循环的目的。同时，以硫酸钠溶液作为电极液，进行循环。加入硫酸钠是为了减轻铅电极的腐蚀。经电渗析处理后，浓液浓度可以达到100g/L $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 左右，除镍率达90%以上。

（2）反渗透法

① 应用对象。反渗透法首先应用于海水或咸水的淡化。目前，它已成功地用于处理电镀漂洗废水，不但出水达到了排放标准而且还回收了溶液中高浓度的金属。其他的一些应用是在食品工业和造纸工业中处理亚硫酸盐废液等。

② 基本原理。如图 9-3 所示，如果将纯水和某种溶液用半透膜隔开，水分子就会自动

的透过半透膜进到溶液一侧去，这种现象叫做渗透。在渗透进行过程中，纯水一侧的液面不断下降，溶液一侧的液面则不断上升。当液面不再变化时，渗透便达到了平衡状态。此时，两侧液面差称为该溶液的渗透压。如果在溶液一侧施加大于渗透压的压力，则溶液中的水就会透过半透膜，流向纯水一侧，溶质则被截流在溶液一侧，这种作用称为反渗透。

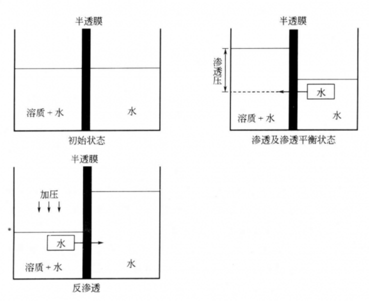


图 9-3 渗透和反渗透原理示意

③ 工艺过程。反渗透处理工艺包括预处理工艺、膜分离工艺、膜的清洗工艺。预处理工艺是根据反渗透膜允许使用的温度和 pH 值范围，调整和控制 pH 值及进水温度；用混凝沉淀和精密过滤相结合工艺，去除水中 0.3～1μm 以上的悬浮固体及胶体。

在膜分离工艺中可采用组件的多种组合方式以满足不同水处理对象对溶液分离技术的要求。组件的组合方式有一级和多级。在各个级别中又分为一段和多段。一级是指一次加压的膜分离过程，多级是指进料必须经过多次加压的分离过程。

膜清洗工艺是膜分离工艺的重要环节。膜的清洗工艺分为物理法和化学法两大类。物理法又可分为水力清洗，水气混合冲洗，逆流清洗及海绵球清洗。化学清洗法是采用清洗溶液对膜面进行清洗的方法。

总而言之，根据不同的污染物确定其清洗工艺时，要考虑到膜所允许使用的 pH 范围，工作温度等。反渗透装置主要有板框式、管式、螺旋卷式和中空纤维式四种。

④ 工程应用。反渗透法的典型应用是处理镀镍废水和镀铬废水。处理镀镍废水的组件多采用内压管式或卷式。采用内压管式组件，在操作压力为 2.7MPa 左右时 Ni^{2+} 分离率为 97.2%～97.7%，水通量为 0.4$m^3/(m^2 \cdot d)$，镍回收率大于 99%。

反渗透法处理镀铬废水工艺中采用的反渗透膜具有良好耐酸耐氧化性能的聚砜酰胺膜，组件形式为压管式。当含铬废水铬酐浓度为 5000mg/L，操作压力为 4MPa 时，水通量为 0.16～0.2$m^3/(m^2 \cdot d)$，铬去除率为 93%～97%。

6. 离子交换法

(1) 应用对象　离子交换法在危险废物处理中主要应用于以下几个方面：

① 废水中以可溶性离子形态存在的重金属如 Cr^{3+}；

② 非重金属离子如卤化物，氰化物，硫化物和硝酸盐；

③ 水溶性的离子有机化合物包括如羧酸，磺酸和酚类。

（2）基本原理　离子交换法是利用固相离子交换剂中功能基团所带的可交换离子，与接触交换剂的溶液中相同电性的离子进行交换反应，以达到离子的置换、分离、去除和浓缩等目的。

离子交换法应用于危险废物处理时，它是一个可逆的过程。危险废物中的阳离子和阴离子被非危险性的阳离子和阴离子所取代，这些非危险性的阴阳离子包括钠离子，氢离子，氯离子和羧酸离子等。

按照所交换离子带电的性质，离子交换反应可分为阳离子交换和阴离子交换两种类型。当进行阳离子交换时就使用阳离子交换树脂，进行阴离子交换时就采用阴离子交换树脂。一般阳离子树脂含有活动离子如氢离子（H^+）或钠离子（Na^+），它们可以结合一些酸性功能基团（如 SO_3^-，COO^-）。阴离子交换树脂含有固定离子如胺离子（NH_2^+），它可以结合一些活动离子如氢氧根离子（OH^-）、氯离子（Cl^-）。

（3）工艺过程　离子交换操作是在装有离子交换剂的交换柱中以过滤方式进行的，整个工艺过程一般包括过滤、反洗、再生和清洗。常用的离子交换设备有固定床，移动床和流动床三种。

（4）工程应用

离子交换法在危险废物处理中用得最广泛的是从废水中除去含量低的重金属离子。用离子交换法处理电镀废水，效果颇佳。阳离子交换剂可以去除溶液中像 Cu^{2+} 这样的金属阳离子；阴离子交换剂可以用来去除金属与 CN^- 形成的配合离子如 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 和 CrO_4^{2-} 一类阴离子。放射性废物也可以采用离子交换法加以处理。一些无机离子交换剂在一定条件下，可以用来处理放射性废物。但放射性过强往往使离子交换剂变质。总之，离子交换法既可以去除有害物质，又可以回收有用物质。

三、危险废物物理处理法的综合评价

危险废物中的有害组分往往复杂多变，干扰因素很多，选定合适的处理技术路线必须适应这种复杂多变的环境。表 9-1 所列出的是对物理处理技术的整体评价，在实际的危险废物处理中往往需要几种处理方法的组合，并非单一的方法就能解决。

表 9-1　危险废物物理处理法评价

处理方法	适　用　范　围	优　　点	局　限　性
重力沉降法	用于处理含有可沉降颗粒的废水	减少后续处理负荷；应用普遍，成本低；处理效果稳定可靠	处理时可能会产生臭气；废水性质发生变化会对沉降产生影响
气浮法	用于处理含有悬浮物及其他可浮性物质的废水；用于危险废物的分选	处理速度快，效率高；固体物质脱水比沉降快，处理量可大可小	设备和操作都比较复杂，一次性投资高
过滤法	用于含各类悬浮固体，乳浊液，胶体的废水处理	即可作初级处理又可作高级处理，处理效率稳定可靠	易堵塞，滤料要定期冲洗
电渗析法	用于回收金属盐，酸碱，有机电解质等，也用于处理放射性废水	离子交换膜可连续使用，膜对离子有选择性透过，操作方便	不适合处理高浓度废水，能耗大，成本高，膜易发生堵塞现象

续表

处理方法	适用范围	优点	局限性
超滤法	用于分离相对分子质量大于500的大分子，可去除黏土物质、油料、颜料、油漆	设备简单，管理方便，操作压力低，有较大的通水量	浓差极化现象突出，须定期投加防霉剂，电析槽需考虑降温措施
反渗透法	分离小分子溶质，用于去除可溶性固体、有机物和胶状物	设备简单，操作方便，能耗低，处理效果稳定，可靠	操作压力大，一次性投资高，处理流量受限制
活性炭吸附法	用于工业废水的深度处理和城市污水的高级处理	处理效果稳定可靠，可回收副产品，有一定的经济效益	活性炭需要定期解吸，需要有较高标准的预处理，不适用处理高浓度废物
汽提法	用于从液体混合物中将易挥发的组分从难挥发的组分分离出来	工艺简单，设备紧凑处理效果稳定可靠	要调节 pH 值，并受气温限制，易引起二次污染
萃取法	用于分离在两种溶剂中溶解度有明显差异的溶质	工艺简单，设备紧凑，可实现副产品的回收	运行费用较高，可能造成二次污染，应用范围不广泛
离子交换法	去除低浓度重金属	处理效果稳定，设备简单，便于操作	需要用化学药品进行再生，再生液可能带来二次污染
混凝法	去除重力沉降法难以去除的细小悬浮物及胶体颗粒；去除多种高分子物质，有机物质，某些重金属物质及乳化油	应用范围广，即可作为独立的处理方法也可和其他方法配合使用，维修操作简便	运行费用高，沉渣最大且脱水较为困难，低温水，低浊水对混凝有不利影响

第二节 危险废物的化学转化

一、化学氧化法

化学氧化的主要目的是通过添加氧化剂来转移化学元素，使危险废物中的有毒有害元素得以去除。例如许多有毒有害的有机物，通过化学氧化法将有机物转变为二氧化碳、水或其他的中间产物来减少它的原有毒性。

化学氧化法可以去除大量的有机物包括氯化有机物、硫醇、酚类有机物以及氰化物等无机物。在危险废物处理中，常使用的化学氧化剂有臭氧、过氧化氢、氯气、高锰酸盐、二氧化氯等。在处理含氯有机物时通常使用紫外光与化学氧化剂复合加速氧化。

利用化学氧化法处理某些无机物时，如果废物中掺杂有机物，会造成氧化剂的浪费。例如，在处理氰化物时，如果有机物含量偏高，那么使用的氧化剂不仅要氧化氰化物，同时还要和有机物发生反应，这将造成过量的氧化剂使用。此外，一些氧化剂和有机物在反应过程中会产生氯代物，结果这些氯代烃的毒性可能更强。化学氧化对毒物的去除率主要与化学氧化剂和污染物的性质有关，见表 9-2。

化学氧化处理技术对污染物的去除可用表 9-2 概括。它主要用于含有机物的危险废物的解毒。此外，化学氧化法可以将硫化物转化为硫酸盐；将金属化合物转化为不可溶形式，例如将废物中的砷转化为不可溶的五价形式加以去除；利用化学氧化可有效去除水溶液中溶解

表 9-2 化学氧化剂对污染物的去除

污染物质	液体	固体和污泥	污染物质	液体	固体和污泥
有机物			无机物		
卤代挥发物	■	▼	挥发态金属	■	▼
卤代半挥发物	■	▼	半挥发态金属	■	▼
非卤代挥发物	■	▼	石棉	□	□
非卤代半挥发物	■	▼	放射性物质	□	□
多氯联苯	■	□	无机腐蚀剂	□	□
杀虫剂	■	▼	无机氰化物	■	■
二噁英/呋喃	▼	□	反应物		
有机氰化物	■	■	氧化剂	□	□
有机腐蚀剂	▼	▼	还原剂	■	▼

注：表中，■ 代表污染物可以有效的去除；▼ 代表污染物可以去除；□ 代表这种技术无法去除污染物。

的氰化物，如产生于金属电镀行业的废水和一些含有氰化物的无机污泥中。当氰化物的含量低于500mg/L，它在水中会解离产生自由的氰化物离子，这时候非常适合采用化学氧化来进行处理。如果废物中氰化物的含量大于500mg/L却不超过1000mg/L，那么采用电解氧化处理更合适。化学氧化法还可用于破坏有机金属化合物中的有机组分，通过化学沉降或稳定来释放出这些金属组分。如EDTA、NTA、柠檬酸、戊二酸、乳酸、酒石酸之类的有机化合物在电镀溶液中常被用作螯合剂来限制金属离子沉降。本节主要介绍三种用于危险废物处理的化学氧化法，即臭氧氧化法、过氧化氢法和氯氧化法。

1. 臭氧氧化法

(1) 基本原理 室温下，臭氧是一种淡蓝色的气体，具有一种特殊的臭味。同时臭氧是一种强氧化剂，其氧化能力仅次于氟，比氧、氯及高锰酸盐等常用的氧化剂都高。

臭氧在空气中会自行分解为氧气，其反应为：

$$O_3 \longrightarrow \frac{3}{2}O_2 + 144.45\text{kJ}$$

由于分解时放出大量热量，当浓度在25%以上时，很容易爆炸，但一般臭氧化空气中臭氧的浓度不超过10%，因此不会发生爆炸。臭氧在空气中的分解速度，随温度升高而加快，所以臭氧不易贮存。

(2) 工程应用

① 含氰废水的应用。在电镀铜、锌、镉过程中会排出含氰废水，氰与臭氧的反应为：

$$2KCN + 3O_3 \longrightarrow 2KCNO + 2O_2$$

$$2KCNO + H_2O + 3O_3 \longrightarrow 2KHCO_3 + N_2 + 3O_2$$

按上述反应，反应的第一阶段每去除1mg CN需臭氧1.84mg，生成的CNO^-的毒性为CN^-的1%。氧化到第二阶段的无害状态时，每去除1mg CN^-需臭氧4.61mg。臭氧用于含氰废水处理，不需加入其他化学物质，所以处理后的水质好，操作简单。但由于臭氧发生器电耗较高，设备投资较大等原因，目前应用不是很广泛，但从总体的综合经济效益上讲，臭氧氧化法优于碱性氯化法。

② 含酚废物的处理。臭氧对酚的氧化作用与氯和二氧化氯相同，但臭氧的氧化能力为氯的两倍，且不产生氯酚。苯酚易被臭氧氧化分解，其反应过程如下：

$$C_6H_5\text{-OH} + O_3 \longrightarrow C_6H_4(\text{OH})_2 + O_2$$

然后继续氧化为邻苯醌：

$$C_6H_4(OH)_2 + O_3 \longrightarrow C_6H_4O_2 + H_2O + O_2$$

在强烈氧化条件下，邻苯醌的苯环断裂，成为己二酸：

$$C_6H_4O_2 + O_3 + H_2O \longrightarrow C_4H_4(COOH)_2 + O_2$$

己二酸的双键因大量臭氧的强烈氧化而断裂，分解成丁烯二酸和乙二酸：

$$C_4H_4(COOH)_2 + 4O_3 \longrightarrow C_2H_2(COOH)_2 + (COOH)_2 + 3O_2 + 2H_2O$$

丁烯二酸的双键继续断裂称为乙二酸：

$$C_2H_2(COOH)_2 + 4O_3 \longrightarrow 2(COOH)_2 + 4O_2$$

乙二酸可以继续氧化成二氧化碳：

$$(COOH)_2 + 3O_3 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O + O_2$$

2. 过氧化氢法

(1) 基本原理　过氧化氢和臭氧的机理相类似，由于铁催化剂的存在，可以产生羟基自由基（·OH）。羟基自由基和有机物进一步反应形成活性基：

$$\cdot OH + RH \xrightarrow{Fe^{2+}} \cdot R + H_2O$$

活性基和过氧化物可以再次形成羟基自由基：

$$\cdot R + H_2O_2 \xrightarrow{Fe^{2+}} \cdot OH + ROH$$

(2) 工程应用　研究表明，过氧化氢在土壤中有机物氧化的应用中非常有效。在被五氯苯酚污染的土壤中，使用过氧化氢来进行降解，去除率可以达到99.9%，并且总有机碳的还原率也很高。过氧化氢法也能有效处理染料接受剂等废物，这种污染物含有二氯甲烷50～1000mg/L、苯酚500～6000mg/L、铬15～400mg/L，在起初的研究中，先加入六价铬离子进行还原和沉降，然后按每克苯酚加入2.5g过氧化氢的剂量用于去除苯酚。虽然苯酚的去除率达到了99.9%，但色度仍然明显存在。尽管可以投加7∶1的过氧化氢/苯酚来去除色度，但是同时会释放出大量的氧气并且使反应温度升高。

进一步的研究表明，应该先投加过氧化氢，然后再加入六价铬离子进行还原。为了保证苯酚的去除和避免大剂量投加，必须控制好氧化还原的电势。这样不仅能有效去除苯酚，也有利于提高铬的沉淀。工程实践中，采用过氧化氢法处理危险废物时，可以适当的使用紫外光来配合过氧化氢处理，这项技术亦有很好的应用。

3. 氯氧化法

(1) 基本原理　氯系氧化物包括氯气、氯的含氧酸及其钠盐、钙盐以及二氧化氯。氯易溶于水，并迅速水解，产生HCl和HClO。次氯酸及其盐有很强的氧化性，且在酸性溶液中有更强的氧化性。此外，氯的氧化作用还可因光辐射（如紫外光）或放射性辐射而强化。

气态的二氧化氯常在现场制备，并溶于水备用。用二氧化氯除臭味后，没有残余臭味；当水中含酚时，不产生氯酚，因此对除酚特别有用。但ClO_2的还原产物ClO_2^-对人体有毒，ClO_2处理有机废水所产生的氯代有机物对人体也有长期的生理毒性效应。因此，用ClO_2处

理后，最好再经活性炭吸附处理。

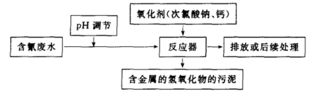


图 9-4　含氰废水处理工艺

(2) 工程应用　氯氧化法的典型应用就是去除氰化物，含氰废水的处理工艺如图 9-4 所示。在碱性条件下，氰化物可以转变为毒性较小的氰酸盐：

$$CN^- + OCl^- \longrightarrow CNO^- + Cl^-$$

必须注意到，上述反应的 pH 值必须严格控制在 10 以上，以防产生有毒气体 CNCl。

$$NaCN + Cl_2 \longrightarrow CNCl + NaCl$$

在碱性条件下，氯化氰转变为氰酸钠：

$$CNCl + 2NaOH \longrightarrow NaCNO + H_2O + NaCl$$

在碱性条件下，氰酸钠和氯气进一步反应：

$$2NaCNO + 3Cl_2 + 4NaOH \longrightarrow N_2 + 2CO_2 + 6NaCl + 2H_2O$$

以上的这些反应式给我们提供了所需氯的剂量关系式。然而，在实际处理系统中氯的投加量往往更多的取决于废物中的各组分含量，例如废物中含有一些金属和还原剂的话，氯的投加量就必须增加。此外，氯气在水溶液中并不十分稳定，有时候会发生降解。如果危险废物中以铁或者镍的氰化物形式存在时，采用氯气来去除氰化物会变得复杂。

4. UV/O_3 氧化技术

自从 20 世纪 70 年代初 Prengle 和他的合作者在实验室中发现了 UV/O_3 联合工艺可显著加快有机物的降解速率开始，UV/O_3 氧化技术的研究和应用得到了迅速发展。研究证明 UV/O_3 比单独使用 O_3 和 UV 工艺分解有机物更有效，特别是能够氧化难以生物降解的有机物，还可以有效杀灭细菌和病毒。

(1) 基本原理　UV/O_3 氧化过程的机理是当臭氧被紫外光照射时，首先产生游离氧 O·，然后 O·与水反应产生·OH；Prengle 等认为 UV 辐射除了可诱发产生·OH 外，还能产生其他激发态物质和自由基；Reyton 等将臭氧光解的反应历程概括为：

$$O_3 + H_2O \xrightarrow{h\nu} O_2 + H_2O_2$$

$$O_3 + H_2O \xrightarrow{h\nu} O_2 + 2 \cdot OH$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \cdot OH$$

由于有羟基自由基存在，从而大大提高了臭氧的氧化能力。

(2) 工艺过程　用 UV/O_3 技术处理有毒难降解有机物，在工业应用上得到了成功的实践。与其他产生·OH 的降解过程一样，UV/O_3 技术能够氧化的有机物范围很广。

有研究比较了传统臭氧化法与 UV/O_3 法，发现 UV/O_3 法比臭氧的氧化速率更快，而且能够较快氧化臭氧难以氧化的醇、醛、羧酸等，并且能将这些物质完全氧化降解为二氧化碳和水。

5. UV/H_2O_2 氧化工艺

过氧化氢作为一种强氧化剂（pH 值分别为 0 和 14 时，对应的 H_2O_2 的氧化还原电位分

别为 1.80V 和 0.87V)，已经被应用于处理废物中无机和有机污染物。然而，对于氯代芳香族有机物和氰化物等难降解污染物，仅使用 H_2O_2 作为氧化剂不能将其有效的分解。采用 UV/H_2O_2 联合工艺，通过产生氧化性极强的羟基自由基 $\cdot OH$，能有效分解一些单独使用 H_2O_2 不能分解的有机物。

(1) 基本原理　一般认为 UV/H_2O_2 的反应机理是，一分子的 H_2O_2 首先在紫外光的照射下产生两分子的 $\cdot OH$，然后 $\cdot OH$ 与有机物作用使其分解，其反应如下。

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\cdot OH$$

$$H_2O_2 \longrightarrow HOO^- + H^+$$

$$\cdot OH + H_2O_2 \longrightarrow HOO\cdot + H_2O$$

$$\cdot OH + HOO \longrightarrow HOO\cdot + OH^-$$

$$2HOO\cdot \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$2\cdot OH \longrightarrow H_2O_2$$

$$HOO\cdot + \cdot OH \longrightarrow H_2O + O_2$$

$$RH + \cdot OH \longrightarrow H_2O + R\cdot \longrightarrow \text{进一步反应}$$

(2) 工艺过程　UV/H_2O_2 的联合作用是以产生羟基自由基进行自由基反应来降解污染物为主，同时也存在着 H_2O_2 对污染物的直接化学氧化和 UV 的直接光解作用。UV/H_2O_2 联合工艺能有效的降解一些难以生物降解的有机物，包括三氯乙烯、丁醇、三氯甲烷、甲酸、乙酸，多种醛类的降解，还有几种卤代脂肪酸、2,4-二硝基甲苯和苯、1,2-二氯苯、苯酚和各种杀虫剂的降解，几种酚类化合物和氯代酚的氧化。

该工艺的主要优点是①氧化性很强。UV/H_2O_2 氧化工艺能将污染物彻底的无害化，而其他的方法，如活性炭吸附，仅仅是将污染物从一处转移到另一处却不能将其彻底的无害化；②运行稳定，操作方便。这一系统可制成移动装置，在短时间内即可装配用于不同地点废物的处理。

它的主要缺点有①对于有色与高浑浊废水处理效率不高，因为这样的废水会降低 UV 光的穿透率。另外，某些无机化合物，如钙和铁盐在反应中可能会沉淀下来而阻塞光的穿透。因此在处理含有干扰性的有机或无机物的废水时，需进行必要的预处理；②溶液的 pH 值对处理工艺有影响。碱性溶液对于反应速率有不利影响，这可能与 H_2O_2 的碱催化分解有关。

(3) 工程应用　国外研究学者采用 UV 氧化工艺降解硝基炸药，被处理的炸药有三硝基甲苯 (TNT)、二硝基甲苯 (2,4-DNT 和 2,6-DNT)。实验结果表明，UV＋氧化剂联合作用比单独 UV 或单独氧化处理的效果皆好。炸药光解速率大为增加，例如单独用 UV 光解需 312h 才能达到用 UV/H_2O_2 联合作用 1～2h 达到的效果。炸药经光解后，TOC 均下降很多。而且最终可被光解成无害的小分子如 CO_2 等。他们做了中型工厂规模的试验，比较了用活性炭吸附，UV/O_3 及 UV/H_2O_2 处理 TNT 废水三种方法的经济成本。他们计算出三种方法中以 UV/H_2O_2 处理法耗费最少的结论。此外，实验结果还表明了各种炸药在 UV/H_2O_2 联合作用下，其机理并不单纯是 UV 光引发 H_2O_2 生成 $HO\cdot$，而后由 $HO\cdot$ 同有机物（炸药）作用而导致其氧化分解的，而是在 UV 光作用下，H_2O_2 与炸药（如 TNT）同时吸收光，可能是 $HO\cdot$ 与炸药光解中间产物作用导致其光解加速的。

国内学者吴祖成采用 UV/H_2O_2 系统光催化氧化降解苯酚，结果表明 UV/H_2O_2 系统降解苯酚，降解速率与 H_2O_2 加入量、苯酚初始浓度、溶液 pH 值等有关。增加 H_2O_2 加入量

可以提高苯酚降解速率，但当 H_2O_2 浓度达到一定程度时苯酚降解速率的变化已不明显。苯酚初始浓度越高，UV/H_2O_2 降解苯酚的速率越慢。中性条件下，苯酚降解效果最好；强酸或强碱性条件下，均不利于苯酚的降解。若添加一定量的 Fenton 试剂较之 UV/H_2O_2 具有更快的降解苯酚的速率；作为 UV/H_2O_2 与 Fenton 试剂的结合（类 Fenton 试剂），则具有更好的降解能力，而且能减少过氧化氢的用量。

二、化学还原法

1. 应用对象

在危险废物处理中，化学还原法主要用于去除氯碱电解池排出水中的剧毒 Hg^{2+} 和废液中的 Cr^{6+} 和硒酸盐，将它们分别还原为 Hg、Cr^{3+}、单质硒。

由于化学还原法通常在酸性条件下进行反应，因此它不适合应用于含有大量氰化物和硫化物的废物处置。

2. 基本原理

利用还原作用处理危险废物是通过还原剂降低废物的氧化态，减弱其毒性，降低溶解性，或使之转化为易于处理的形式。碱金属和硫的化合物都是常见的还原剂，见表 9-3。

表 9-3　化学还原法的处理对象

危险废物	还　原　剂	危险废物	还　原　剂
六价铬	二氧化硫（通常为烟道气）	六价铬	废铁粉
	亚硫酸盐		废铝粉
	硫酸氢钠		金属锌粉
	偏亚硫酸钠	含汞废物	硼氢化钠（$NaBH_4$）
	硫酸亚铁	四烷基铅	硼氢化钠
	废酸液	银	硼氢化钠

液体是化学还原法处理的主要废物形式，若危险废物是粉末或其他形式的固体，则在化学还原之前要进行溶解。还原方法应用在污泥、泥浆和焦油时受到一定的限制。此外，当还原剂和有害成分难以达到充分接触时，还原法反应的效率会较低。

化学还原法应用的第一步通常是调节被处理溶液的 pH 值，例如用二氧化硫处理六价铬时，反应需要的 pH 值范围是 2～3，需用适当的酸（例如硫酸）调整 pH 值。第二步加入还原剂，通过搅拌促进还原剂与废物的混合。反应时间视废物种类、还原剂、温度、pH 值和浓度而变化。为了保证完全反应，通常需要增加接触时间。反应之后，还原溶液通常要经过某些形式的处理来沉积或沉淀被还原的物质并且还包括去除剩余的还原剂。

3. 工艺过程

化学还原所需要的设备包括还原剂、废物的贮罐、计量设备和带搅拌器的反应罐等。还原过程可以用氧化还原电极监测。

4. 工程应用

（1）将废水中六价铬还原为三价铬　许多电镀厂和金属加工厂用化学还原的方法处理六价铬（Cr^{6+}）废物。氰化物和铬经常同时存在于电镀工业的废物中，它们的浓度和回收的价值将影响处理工艺的选择。如果氰和铬都没有用离子交换等方法进行回收的价值，那么氰根需进行氧化分解或转化为毒性较低的氰酸盐；然后六价铬则还原转化为三价铬，再将三价铬沉淀作为污泥去除。

六价铬可以被各种还原剂包括二氧化硫、亚硫酸盐和硫酸亚铁还原为三价铬。但工业上

应用最广泛的还是二氧化硫。由于可溶性三价铬化合物本身有毒，所以在还原之后通常还要进行沉淀处理，以石灰或碳酸钠将三价铬转化为氢氧化铬沉淀下来。制革和电镀工业的污水在铬酸盐浓缩之前常含10%～80%的固体物质，这时通常用酸化使之溶解，然后进行还原，接着沉淀出不溶的和浓缩的铬。

(2) 去除废水中的汞　当废水流量相对较小和间断时，还原/沉淀工艺越来越多地应用于处理含汞废水。由于汞本身的价值和排放的限制，所以还原工艺产生的汞通常被回收和再循环。这种工艺需要使用一个旋风过滤器或熔炉和汞冷凝器。在工业化的还原/沉淀工艺中，碱性硼氢化钠（$NaBH_4$）溶液与含汞废水相混合。汞离子被还原为金属汞而沉淀析出，发生的反应如下：

$$4Hg^{2+}+BH_4^-+8OH^- \longrightarrow 4Hg+B(OH)_4^-+4H_2O$$

如果汞溶液是有机配合物形式，还原反应的作用就不足以使之分解。在这种情况下，废水在还原步骤之前要进行氯化，使金属有机配合物分解。这种还原工艺比用硫化物沉淀去除汞优越，它不会产生大量的废渣。典型的还原/沉淀去除汞的工艺如图9-5所示。

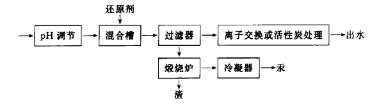


图 9-5　典型还原/沉淀去除汞的工艺流程

(3) 去除铅　对生产四烷基铅的废水中所排放的铅化合物，包括有机铅盐，还原工艺用碱金属氢化物为还原剂使铅沉淀下来，降低铅在废水中的含量。该反应将产生一部分单质铅和一部分烷基铅，烷基铅不很稳定，其中一部分最终会自动转化为单质铅。单质铅可通过沉降及过滤去除。

用还原工艺处理的含铅废水的浓度范围是2～300mg/kg。铅的形式绝大多数是可溶性有机铅化合物和一些可溶性无机铅化合物。有机铅只靠调整pH值是难以形成沉淀的。选用硼氢化钠处理后，溶液就可以形成不溶性铅。选择低浓度的硼氢化物进行处理，是由于该物质有易水解放出氢气和同时丧失其还原能力的特性。这种情况在温度较高、pH值低于8或9、有某种催化剂存在时尤为明显。对于这一反应，pH值最好选择在8～11的范围内。

三、中和法

1. 应用对象

酸性和碱性工业危险废物来源广泛，如化工厂、化纤厂、电镀厂、煤加工厂及金属酸洗车间等排出酸性废水。有的含有无机酸，有的含有有机酸，有的同时含有无机酸和有机酸。含酸废水浓度差别很大，有的小于1%，有的大至10%以上。印染厂、金属加工厂、炼油厂、造纸厂等排出的碱性废水，可能含有有机碱，也有无机碱。酸具有腐蚀性，能够腐蚀钢管、混凝土、纺织品、烧灼皮肤；还能改变环境介质的pH。碱所造成的危害程度相对较小。将酸和碱随意排放不仅会造成污染，腐蚀管道，毁坏农作物，危害生产，破坏生物处理系统的正常运行，而且也是极大的浪费。因此，对酸或碱废水首先应当考虑回收和综合利用。必须排放时，需要进行无害化处理。

酸性废水的中和方法可分为酸性废水与碱性废水互相中和、药剂中和及过滤中和三种方

法。碱性废水的中和方法可分为碱性废水与酸性废水互相中和、药剂中和等。酸性废水中和处理采用的中和剂有石灰、石灰石、白云石、苏打、苛性钠等。碱性废水中和处理则通常采用盐酸和硫酸。

2. 工程应用

中和法在工业领域危险废物的处理已得到了广泛的应用。

(1) 石油化工废水　中和法可用于处理以下废物：①酸性或碱性冲洗水；②废碱；③烷基化、磺化、硫化和酸处理中产生的酸性污泥；④废酸性催化剂。烟气中的硫酸和二氧化碳都可用于处理失效的碱性废物。用石灰、石灰石、甚至牡蛎壳填砌的坑池可中和酸性污泥。

(2) 硫酸清洗液　由清洗钢铁产生的废酸液可以通过使用生石灰进行中和处理。典型的酸洗液约含 70g/L 铁和 170g/L 硫酸盐（质量分数约 5%的硫酸）。中和过程中使用含钙物质，将形成硫酸钙污泥，污泥通常用真空过滤脱水或排入污泥池中。在 pH 为中性时，产生的氢氧化亚铁絮状沉淀，其沉降性和过滤性较差。由于氢氧化铁难溶，所以常常需要将亚铁氧化。

四、化学沉淀法

化学沉淀法是指向污染物中投加化学药剂，使其与污染物中的某些组分直接发生化学反应，通过形成难溶的沉淀产物，实现污染物解毒的一种处理方法。汞、镉、铅、锌、镍、铬、铜及砷等有害物可通过化学沉淀法去除，某些有机污染物亦可通过化学沉淀法去除。化学沉淀法不仅适用废水的重金属去除分离，也是填埋场危险废物稳定固化的基础。

化学沉淀的基本过程是难溶电解质的沉淀析出，其溶解度大小与溶质本性、温度、盐效应、沉淀颗粒的大小及晶型有关。在处理中，根据沉淀-溶解平衡移动的一般原理，可利用过量投药，防止络合、沉淀转化、分步沉淀等，提高处理效率，回收有用物质。

与中和法相同的是，化学沉淀法也是一个 pH 值调控的过程。为了达到沉降的目的，通常需要在溶液中加酸加碱来达到一个 pH 点，使得组分的溶解度最低从而进行分离。

1. 氢氧化物沉淀法

表 9-4　某些金属氢氧化物的溶度积

化学式	K_{sp}	化学式	K_{sp}	化学式	K_{sp}
AgOH	1.6×10^{-8}	$Cr(OH)_3$	6.3×10^{-31}	$Ni(OH)_2$	2×10^{-15}
$Al(OH)_3$	1.3×10^{-33}	$Cu(OH)_2$	5×10^{-20}	$Pb(OH)_2$	1.2×10^{-15}
$Ba(OH)_2$	5×10^{-3}	$Fe(OH)_2$	1.0×10^{-15}	$Sn(OH)_2$	6.3×10^{-27}
$Ca(OH)_2$	5.5×10^{-6}	$Fe(OH)_3$	3.2×10^{-38}	$Th(OH)_4$	4×10^{-45}
$Cd(OH)_2$	2.2×10^{-14}	$Hg(OH)_2$	4.8×10^{-26}	$Ti(OH)_4$	1.0×10^{-40}
$Co(OH)_2$	1.6×10^{-15}	$Mg(OH)_2$	1.8×10^{-11}	$Zn(OH)_2$	7.1×10^{-18}
$Cr(OH)_2$	2×10^{-16}	$Mn(OH)_2$	1.1×10^{-13}		

表 9-4 是各种金属氢氧化物的溶度积数据，对一定浓度的某种金属离子 M^{n+} 来说，是否生成难溶的氢氧化物沉淀，取决于溶液中 OH^- 离子浓度，即溶液的 pH 值为沉淀金属氢氧化物的控制参数。若 M^{n+} 与 OH^- 只生成 $M(OH)_n$ 沉淀，而不生成可溶性羟基配合物，则根据金属氢氧化物的溶度积 K_{sp} 及水的离子积 K_w，可以计算使氢氧化物沉淀的 pH 值。

$$pH=14-\frac{1}{n}(\lg[M^{n+}]-\lg K_{sp}) \qquad (9\text{-}4)$$

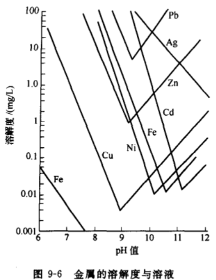


图 9-6 金属的溶解度与溶液pH值的关系

式 9-4 表示与氢氧化物沉淀平衡共存的金属离子浓度和溶液 pH 值的关系。金属离子浓度 M^{n+} 相同时，溶度积 K_{sp} 愈小，则开始析出氢氧化物沉淀的 pH 值愈低；同一金属离子，浓度愈大，开始析出沉淀的 pH 值愈低。图 9-6 反映了金属的溶解度与溶液 pH 值的关系。

2. 硫化物沉淀法

（1）金属硫化物的溶解性　大多数过渡金属的硫化物都难溶于水，因此可用硫化物沉淀法去除污染物中的重金属离子。表 9-5 列出了各种金属硫化物的溶度积，可见各种金属硫化物的溶度积相差悬殊，同时溶液中硫离子浓度受氢离子浓度的制约。所以可以通过控制酸度，用硫化物沉淀法把溶液中不同金属离子分步沉淀而分离回收。硫化物沉淀法常用的沉淀剂有 H_2S、Na_2S、NaHS、$(NH_4)_2S$。根据沉淀转化原理，难溶硫化物 MnS、FeS 等也可以作为处理药剂。硫离子和氢氧根离子一样，也能够与许多金属离子形成络阴离子，从而使金属硫化物的溶解度增大，不利于重金属的沉淀去除，因此必须控制沉淀剂硫离子的浓度不要过量太多。

表 9-5　硫化物的溶度积

化学式	K_{sp}	化学式	K_{sp}	化学式	K_{sp}
Ag_2S	1.6×10^{-49}	Cu_2S	2.0×10^{-47}	MnS	1.4×10^{-15}
Al_2S_3	2×10^{-7}	CuS	8.5×10^{-45}	NiS	1.6×10^{-24}
Bi_2S_3	1×10^{-97}	FeS	3.7×10^{-19}	PbS	3.4×10^{-28}
CdS	3.6×10^{-29}	Hg_2S	1.0×10^{-45}	SnS	1.0×10^{-25}
CoS	4.0×10^{-21}	HgS	4×10^{-53}	ZnS	1.6×10^{-24}

（2）硫化物沉淀法去除汞污染　硫化汞溶度积很小，为 4×10^{-53}。所以，硫化物沉淀法的除汞率很高，在处理中得到实际应用。硫化物沉淀法主要用于去除无机汞，对于有机汞，必须先用氧化剂将其氧化成无机汞，然后再用本法去除。提高沉淀剂浓度有利于硫化汞的沉淀析出。但是，过量硫离子不仅会造成水体贫氧，增加水体的 COD，还能与硫化汞沉淀生成可溶性络阴离子 $[HgS_2]^{2-}$，降低汞的去除率。因此，在反应过程中，要补投 $FeSO_4$ 溶液，以去除过量硫离子。这样，不仅有利于汞的去除，而且有利于沉淀的分离。因为浓度较小的含汞废水进行沉淀时，往往形成 HgS 的微细颗粒，悬浮于水中很难沉降。而 FeS 沉淀可作为 HgS 的共沉体促使其沉降。同时，补投的一部分 Fe^{2+} 离子在水中可生成 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$，对 HgS 悬浮微粒起凝聚共沉淀作用。为了加快硫化汞悬浮微粒的沉降，有时还加入焦炭末或粉状活性炭，吸附硫化汞微粒，促使其沉降。沉淀反应在 pH 值为 8～9 左右的碱性条件下进行。pH 值小于 7 时，不利于 FeS 沉淀的生成；碱度过大则可能生成氢氧化铁凝胶，难以过滤。由于 HgS 的溶度积非常小，从理论上说，硫化物沉淀法可使溶液中汞离子降至极微量。但硫化汞悬浮微粒很难沉降，而且各种固液分离技术有其自身的局限性，致使残余汞浓度只能降至 0.05mg/L 左右。

(3) 硫化物沉淀法处理其他重金属污染物　用硫化物沉淀法处理含 Cu^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、AsO_2^- 等废水在生产上已得到应用。硫化物沉淀法处理含重金属废水，具有去除率高，可分步沉淀，泥渣中金属品位高，适应 pH 值范围大等优点。

3. 碳酸盐沉淀法

碱土金属（Ca，Mg 等）和重金属（Mn，Co，Ni，Cu，Zn，Ag，Cd，Pb，Hg，Ba 等）的碳酸盐都难溶于水，可用碳酸盐沉淀法将这些金属离子从废水中去除。对于不同的处理对象，碳酸盐沉淀法有三种不同的应用方式：①投加难溶碳酸盐（如碳酸钙），利用沉淀转化原理，使废水中重金属离子（如 Pb^{2+}，Cd^{2+}，Zn^{2+}，Ni^{2+} 等离子）生成溶解度更小的碳酸盐而沉淀析出；②投加可溶性碳酸盐（如碳酸钠），使水中金属离子生成难溶碳酸盐而沉淀析出；③投加石灰与可造成水中碳酸盐硬度的 $Ca(HCO_3)_2$ 和 $Mg(HCO_3)_2$，生成难溶的碳酸钙和氢氧化镁而沉淀析出。

碳酸盐沉淀法的实例有蓄电池生产过程中产生的含铅（Ⅱ）废水，投加碳酸钠，然后再经过砂滤，在 pH＝6.4～8.7 时，出水总铅为 0.2～3.8mg/L，可溶性铅为 0.1mg/L。另外含锌废水（6%～8%），投加碳酸钠，可生成碳酸锌沉淀，沉渣经漂洗，真空抽滤可回收利用。

五、危险废物化学处理法评价

危险废物常用的化学处理方法的特点的比较归纳于表 9-6。

表 9-6　危险废物化学处理法评价

处理方法	适　应　范　围	优　　点	局　限　性
中和法	酸性、碱性废物处理	为生物和物理化学处理提供了条件，减缓腐蚀和结垢	只能作预处理，构筑物需要防腐蚀
化学沉淀法	去除溶解性的有毒物质，如重金属离子、碱土金属元素等	可作为生物处理的前处理，效率较高，设备简单	沉渣难处理，须调节 pH，要消耗一定量的化学试剂
化学氧化法	去除 CN、S、Fe 等无机离子；降低 BOD、COD 有机物及造成细菌学污染的致病微生物	使有机物、无机物转变形态，有毒有害物质无害化，能够去除难以去除的物质，处理效率高	所需化学试剂费用较高，一次性成本高，需要熟练的操作技术，可能带来二次污染
化学还原法	去除 Cr、Hg	能够去除难以去除的 Cr、Hg 等污染物	需要熟练的操作技术，pH 需要严格的控制

第十章　危险废物的生物处理

已知的数百万种环境污染物质中的有机污染物如塑料、尼龙、农药（杀虫剂、除草剂）、染料等、抗生素类、石油及石化产品类等，大部分是自然界原来没有的人工合成的有机化合物，被称为“生物外源性物质”。无机污染物有汞、镉、铅、砷等。这类生物外源性有机物和重金属均列为危险废物。

为了有效地处理这些危险废物，人们把目光投向生物处理。生物处理自 19 世纪末英国使用生物滤池处理生物污水开始，已经有一个多世纪的发展历史。在这一个多世纪中，生物处理技术有了很大的发展。生物特别是微生物，在危险废物的降解和转化过程中发挥着强大的作用。生物处理具有投资少、运行费用低、最终产物少等优点，是危险废物处理技术中的一个重要方法和内容。

第一节　微生物的代谢

一、细胞代谢

微生物活动的两个主要目的是维持生命状态和在适宜的条件下繁殖后代。为达到这两个目的，复杂的基质在酶的催化作用下被分解成小分子，并为细胞提供有机碳和能量（能量被贮存在 ATP 中），这一过程称为分解代谢。与此同时，细胞从 ATP 中获取能量，并利用这些小分子合成生物体的结构物质或具有生理功能的物质，这一过程称为合成代谢。在细胞内发生的所有生化反应总称为新陈代谢。有机污染物作为基质被微生物的代谢反应降解，降解改变了有机物的分子结构。根据有机物分子结构被改变的相对程度可分为生物转化(biotransformation) 和矿化（mineralization)。

生物转化是指在生物酶的作用下使有机污染物的形态、结构发生微小的改变，而使污染物毒性加强或减弱。矿化，也称终极生物降解，指有机物生物降解为二氧化碳和水的过程。

有机污染物代谢的过程如图 10-1 所示。

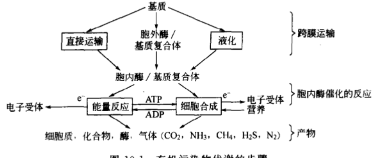


图 10-1　有机污染物代谢的步骤

二、共代谢作用

有些微生物在转化生物外源性物质时，要给微生物另外提供对它们生长繁殖所需要的营养物质，因为这些生物外源性物质的降解产物并不能成为该微生物生长繁殖所需的碳源和能源。在微生物生态学中，我们把不与微生物生长相关联的有机物降解代谢叫做共代谢，即微生物只能使有机物发生转化，而不能利用它们作为碳源和能源维持生长，必须补充其他可以利用的基质，微生物才能生长。共代谢在那些难降解的化合物代谢，尤其是危险废物生物处理过程中起着重要作用。通过几种微生物的一系列共代谢作用，可使某些特殊有机污染物得以彻底降解。

能进行共代谢反应的微生物细菌主要有假单胞菌属、不动杆菌属、诺卡菌属、芽孢杆菌属、分枝杆菌属、无色杆菌属（*Achromobacter*）、甲基弯曲菌属、节杆菌属、产碱菌属、红球菌属、黄色杆菌属（*Xanthobacter*）和亚硝化单胞菌属等，真菌有青霉属（*Penicillium*）和丝核菌属（*Rhizoctonia*）等。

异养细菌和真菌进行的共代谢反应是多种多样的，如甲基营养菌的甲烷加氧酶就能够氧化烷烃、烯烃、仲醇、二（或三）氯甲烷、二烷基醚、环烷烃和芳香族等多种化合物；珊瑚红诺卡菌（*N. corallina*）可以共代谢三（或四）甲基苯、二乙基苯、联苯、四氢化萘和二甲基萘并产生多种产物。

例如，丙烷能在牦牛分枝杆菌的作用下，生成能量、CO_2 和水。如图 10-2 所示，环己烷就不能作为惟一碳源和能源而被假单胞菌降解成为环己醇，进而分解生成能量、CO_2 和水。这一反应要进行，必须有环己酮作为假单胞菌的碳源和能源。因为假单胞菌分解环己烷时，不能获得它所需的碳源和能源，因此，在这一反应中，环己烷就是通过共代谢作用得以降解。

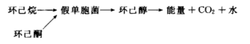


图 10-2　环己烷的共代谢降解

三、微生物酶

酶是生物体内合成的，催化生化反应的，并传递电子、原子和化学基团的生物催化剂。

参与微生物代谢活动的酶，有些是组成酶（constitutive enzyme），这种酶常存于细胞内，它作用于能为细胞提供充足碳源和能源的基质，这些基质包括广泛存在于生物圈的各种蛋白质、脂肪和碳水化合物。此外，在漫长的生物进化过程中，微生物经常与天然合成的有机物接触，这些物质能诱导微生物产生分解它们的酶，可将这些物质降解。这就是诱导酶（inducible enzyme），它是只有环境中有诱导剂时才生成的酶。生物外源性物质也可作为诱导剂，诱导微生物产生分解它们的酶。

微生物酶有胞内酶和胞外酶。只存在于微生物细胞内的酶为胞内酶，胞外酶在细胞内合成产生，分泌到微生物细胞外，分解大分子物质，将大分子物质转变为小分子物质；小分子物质进入细胞，再为胞内酶催化转化。

四、微生物群落在生物降解中的作用

在整个生物圈中人们几乎找不到只有一种微生物栖息的环境，自然界中广泛地存在着不同种群的微生物，微生物与微生物之间的相互关系使微生物对不断变化的环境有较强的适应能力。

微生物的种群间关系有竞争关系、原始合作关系、共生关系、偏害关系、捕食关系和寄生关系。

微生物对人工合成的外源性物质的有效生物降解须满足三个条件：

① 生物酶必须对外源性物质起作用；

② 必须有产生这种酶的微生物；

③ 环境条件要适于微生物的生长。

由于一种微生物很难同时满足上述的三个条件，所以外源性物质的生物降解必须依靠不同种群共同的代谢作用才能完成。所以，从更广的角度来考虑，可将微生物群落分成以下 7 类：

① 微生物群落中的某些成员为其他成员提供特殊的营养；

② 起到对生长抑制的缓解作用；

③ 成员间的相互作用改变某一种群的生长参数；

④ 非一个种群所能表现的共同代谢的作用；

⑤ 共代谢；

⑥ 氢传递反应；

⑦ 主要种群间的相互作用。

其中第 5 类和第 7 类在降解危险废物中起了最主要的作用。

如由细菌、酵母菌、真菌和原生动物组成的活性污泥就能在这些微生物共同的作用下代谢降解难分解的污染物，每种微生物在生物降解链中是必不可少的一环。再如图 10-3 所示的 3-氯苯甲酸的降解，先由一种去氯细菌Ⅰ使 3-氯苯甲酸还原去氯成为苯甲酸，这种去氯细菌在这一过程中并没有获得碳源；而后另一种苯甲酸氧化细菌Ⅱ使苯甲酸发酵成为醋酸盐并溶出氢气；为保证苯甲酸的氧化，产生氢气必须控制在某一浓度范围内，这就需要产烷细菌Ⅲ利用氢气和二氧化碳生成甲烷。同时另一部分的氢气返回，参与还原去氯的过程；先前提到去氯细菌在还原去氯过程中并没有获得碳源，所以必定存在细菌Ⅳ将醋酸盐氧化产生的能量提供给去氯细菌。因此 3-氯苯甲酸的降解必须由这四种微生物共同作用才能完成。

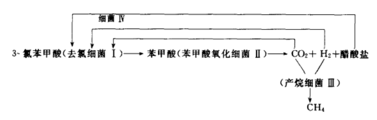


图 10-3 3-氯苯甲酸在四种微生物协同作用下的降解

五、微生物对危险废物的降解

研究发现，对于许多危险废物存在特定的一种或几种微生物，能对其进行高效降解和转化。表 10-1 概括了典型的难降解有机污染物和重金属等危险废物与其相应的降解转化微生物。

表 10-1 难降解有机污染物和重金属及其相应的降解转化微生物

污染物	降解菌	污染物	降解菌
五氯酚	*Flavobacterium*(属) *Phanerochaete soidida* *Pnanarochaete chrysosporium* *Trametes versolor*	多环芳烃(PAH)类	*Nocardia*(属),*Sphingomonas*(属) *Alcaligenes*(属),*Pseudomonas*(属) *Flavobacterium*(属)
		高分子 PAH	*Mycobacterium* sp. *strain* PYR-1
氯酚	*Rhodotorula glutinis*	2-硝基甲苯	*Pseudomonas* sp. JS42
多环芳烃(PAH)类	*Bacillus*(属),*Mycobacterium*(属)	蒽醌染料	*Bacillus subtilla*

续表

污染物	降解菌	污染物	降解菌
甲基溴化物	*Methylocoocus capsulatus*	1,4-二氧六环	*Actinomyces* CB1190
氯苯	*Pseudomonas* sp.	2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)	*Pseudomonas capacia*
多氯联苯(PCB)	*Pseudomonas*(属),*Alcaligenes*(属)		
石油化合物	*Bacteroides*(属),*Wolinella*(属) *Desulfomonas*(属),*Desulfobacter*(属) *Desulfococcus*(属),*Megasphaera*(属) *Acinetobacter* sp.	2,4,5-三氯苯氧乙酸(2,4,5-T)	*Burkholdena cepacia* AC1100
n-十六烷	*Acinetobacter* sp.	高浓度脂类	*Pseudomonas* sp. *Aeromonas hydrophila* *Staphylococcus* sp.
间硝基苯甲酸	*Pseudomonas* sp.	水胺硫	动物球菌属
3-羟基丁酸聚合物及其与3-羟基戊酸聚合物的共聚体	*Acidovorax facihis* *Variovorax paradoxus* *Bacillus*(属) *Aspergillus fumigatus* *Penicillium*(属)	甲胺磷 单甲脒 洁霉素	*Pseudomonas* sp. WS-5 *Pseudomonas mendocina* DR-8 *Aeromonas* sp.
农药:莠去津,扑灭津,西玛津	*Rhodococcus* sp. B-30	金属类 Pb,Ca,Cr Ni^{2+} Cr^{6+} Cd	Co *Pseudomonas* *Desulfovibrio desulforicans* *Desulfovibrio* sp. *Desulfovibrio* sp. *Rbizopus oryzae*
β硫丹	*Aspergillus niger*	有机汞	*Bacillus* sp.

第二节 微生物对污染物的作用

一、微生物的解毒作用

通过微生物对污染物的转化、降解、矿化等作用，使污染物的分子结构发生改变，从而降低或去除污染物的毒性的过程称为去毒，也称为钝化。去毒过程中可由一种微生物作用于一种污染物，也可采用微生物群落同时作用于一种污染物，使其去毒。解毒作用导致产物的钝化，将具有毒理学活性物质转化为无活性产物。促使活性分子转化为无毒产物的酶反应通常在细胞内进行，形成的产物有以下 3 种形式：

① 将钝化产物直接分泌到细胞外；

② 经酶反应进入正常代谢途径，碳以 CO_2 的形式释放；

③ 经酶反应进入正常代谢途径，以有机废物的形式分泌到胞外。

微生物对有机污染物的去毒主要通过以下作用：a. 对酯键或酰胺键的水解（hydrolysis）脱毒；b. 苯环或脂肪链上的羟基化（hydroxylation），以 OH 取代 H 使毒物失去毒性；c. 杀虫剂中氯和其他卤素的脱卤（dehalogenation）；d. 杀虫剂中与氮、氧或硫相连甲基和烷基的去甲基（demethylation）和去烷基（dealkylation）使毒物转化为无毒产物；e. 对有毒酚类物质的甲基化（methylation），使酚类物质钝化；f. 将硝基还原（nitro reduction）成氨基，以减轻基质的毒性；g. 醚草通脱氨基（deamination）变为无毒害物；h. 卤代苯氧羧酸类除草剂在植物体内断裂（ether cleavage）醚键（C—O—C），降解成相应的酚，消除其对植物的

毒害；i. 将腈转化为酰胺（conversion of a nitrile to an amide），降低毒性；j. 接合作用（conjugation），利用生物体内的中间代谢产物和异生素的反应合成无毒产物。

事实上，不是所有的作用都能有效去掉有机物的毒性，某些产物的毒性可能比原先更强。另外，毒性的含义是相对的，有范围和条件的限制，即对某一物种而言为无毒，而对另一物种可能是有毒的。

二、微生物的激活作用

在微生物处理过程中，未必都是消除有害物，也会产生新的污染物。微生物的激活作用与去除作用相反，是指无害的前体物质通过微生物的作用转化成有毒产物的过程。因此，需要密切注意危险废物生物处理过程中，尤其对污染环境的生物修复，有机物分子降解的中间产物和最终产物及其对环境敏感物（人、动物、植物和微生物）的毒性。

激活作用可以发生在微生物活跃的土壤、水体、废水和其他任何自然环境中，也包括发生在人和动物体内。生成的产物是矿化过程中的中间产物，可能是短暂的，也可能持续很长时间，甚至会引起环境污染。激活作用的结果是生物合成致癌物（carcinogens）、致畸物（teratogens）、致突变物（mutagens）、神经毒素（neurotoxins）、毒植物素（phytotoxins）、杀虫剂（insecticide）和杀菌剂（fungicide）等。

环境中的激活作用大部分与微生物活动有关，但与去毒作用类似，并不都是微生物代谢的结果。激活作用虽不普遍，但其作用的危害较大。下面简介几种典型的激活作用。

① 脱卤作用，三氯乙烯（TCE）在厌氧环境中会发生脱卤，形成 1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯和氯乙烯，降解物均为致癌物；

② *N*-亚硝化作用，在土壤中仲胺通过 *N*-亚硝化作用形成“三致”毒物——亚硝胺；

③ 环氧化，微生物可以使一些带双键的化合物形成环氧化物；

④ 硫-氧转化，在土壤、天然水或微生物培养物中硫代磷酸酯在转化为相应的磷酸酯、对硫磷转化为对氧磷、乐果转化成氧乐果等；

⑤ 硫醚的氧化，类似于硫-氧转化，在微生物的纯培养物或土壤中，不少含有硫醚键（—C—S—C—）杀虫剂也会被氧化成相应的亚砜和砜，其毒性比硫醚更大；

⑥ 酯的水解，麦草氟甲酯（flamprop-methyl）、新燕灵（benzoylprop-ethyl）等除草剂在土壤中经酶水解成游离酸及相应的醇，发挥其植物毒素的作用；

⑦ 砷、汞、锡的甲基化，亚砷酸盐和砷酸盐本身有毒，甲基化的有机砷其毒性可依结构而减轻或增强，但人吸入甲基砷后仍会引起中毒；甲基化汞有毒，而代谢缓慢、易被生物富集与积累；无机锡基本上无毒，而甲基化锡毒性很高，如三甲基锡在很低浓度下造成不可逆的神经损伤或坏死。

三、微生物的吸着作用

吸着是指固液两相中的某些化合物在液相中的浓度降低，而在固相中的浓度升高的现象，吸着包括吸收和吸附。吸附指溶液在固体内的持留。吸收是指对固体表面溶液中溶质的持留。在一定条件下有可能是吸附占优势，吸收和吸附在概念上没有明显的界限。

很多微生物都能结合金属，但是它们与金属离子之间的作用却是大不相同的。微生物从溶液中分离金属离子的机理有胞外富集积、细胞表面吸附或配合、胞内富集等几种。其中，细胞表面的吸附和配合对死、活微生物都存在，而胞外和胞内的大量富集则往往要求微生物具有活性。在一个吸附体系中，可能会存在上述一种或几种机制。

第三节　影响污染物生物降解的因素

一、污染物种类对降解性影响

各种污染物的生物降解性有较大的差异，大部分有机污染物在好氧或厌氧状态下可获得充分降解，如碳水化合物、烃类化合物、醇类化合物等。而某些有机物较难降解，如酚、醛、酮等一类优选污染物；还有少量有机化合物难降解，如多环芳烃、卤素有机物等持久性污染物。

碳氢化合物中，简单的脂肪族和单环芳香族化合物容易降解；而 PAHs 的结构复杂，不易降解；对于某些有毒化合物或污染物的分解产物有毒的，则降解更难。

对于酰胺和亚酰胺、3～10 个碳的酮、1～8 个碳的醇、4～8 个碳的脂肪醇以及 1～8 个碳的 2,4-叔丁基酯和叔胺等类化合物，碳原子数目主要影响分子的大小和质量，其碳原子数目越多越容易降解。

而对于烷烃、脂肪酸、芳香烃的烷基取代链等类化合物，其碳原子数目越多越难降解，一般情况下，环的数目、偶氮基越多，结构越复杂的污染物越难降解。

对芳香类化合物，支链程度的分子连接指数越大，可生物降解性越差；分子的尺寸越大，空间效应越明显，生物可降解性越低。烃类化合物的链长度和支链的长度，脂肪烃分子上支链越多，生物可降解性越低。

二、化学结构对生物降解的影响

有机污染物的化学结构对生物降解性影响，主要包括取代基种类、取代基数目以及取代基的位置等三方面。

(1) 取代基种类影响　取代基团的种类对降解性的影响大致可分三类：①对带有—OH、—COOH、酰胺、酯类或酰酐基团的有机分子，可促进微生物对它们的降解；②对于带有$—CH_3$、$—NH_2$、—OH 和$—OCH_3$ 等基团有机物，微生物对其的生物降解难度增加；③对于单环芳烃、脂肪酸或其他易利用基质分子中带有—Cl、$—SO_3H$、—Br、—CN、$—CF_3$ 等基团时，则会大大增加其分子的抗性，使大多数微生物不能降解它们。

烷基侧链上的甲基分支存在，则酶的转化作用将会受到不同程度的抑制，使代谢困难，导致其生物降解速率减缓。如没有甲基分支的脂肪烃、脂肪酸、脂肪醇等化合物比带有甲基分支的易生物降解，烷烃所带的分支较多，则降解难度增加。

(2) 取代基位置的影响　在芳香烃及苯胺中，由于邻位的羟基会导致开环，故邻位的羟基和羧基的取代化合物其可降解性容易，而氯原子取代的化合物的可降解性要低于羟基和羧基。三种取代基的位置易降解的顺序是邻位＞间位＞对位。对于烷基或脂肪酸基与苯环的连接位置也会影响生物降解性，苯磺酸基与烷烃端位连接比中间连接的降解速度快，而由于苯基或苯氧基对于脂肪烃类化合物，接近端位的羧基或者羟基取代能够增加化合物的生物可降解性。

需要指出的是，微生物所处的环境不同对相同取代基团位置的生物降解性也有影响，也即在不同的环境条件下对其降解性会有所变化，对某些位置可能急剧地改变其降解速率。

(3) 取代基数目的影响　对单取代基情况、对脂肪和芳香母体化合物，羟基和羧基的数目越多越容易降解。相反，胺基、卤代基、硝基、磺酸基等的数目越多越难降解。脂肪酸、

脂肪醇和芳烃的甲基、磺酸和偶氮取代基数目越多，生物可降解性越低。

(4) 其他因素的影响　在一般情况下，环的数目越多越难降解，最难降解的物质包括多氯联苯；多环芳烃中含有稠环越多越难生物降解；一般来说，三环的蒽、菲以及四环的芘在好氧条件下比较容易降解；双键的影响具有双重作用。另外，尼龙、农药、烷基苯磺酸等人工合成的高聚合物及表面活性剂等难生物降解。

三、环境条件对生物降解的影响

每个微生物菌株对影响生长和活动的生态因素均有耐受范围，即其耐受上、下限。当环境条件超出定居微生物的耐受范围时，降解作用就不会发生。如果某一环境中有几种降解微生物同时存在，一般情况下比在同一环境中只有一种降解微生物的耐受范围要宽。

影响微生物生长的因素除了营养条件外，与 pH 值、环境温度、供氧条件、光照、氧化还原电位、渗透压等环境条件，这些条件对微生物的生长繁殖有重要影响。

(1) 溶解氧　根据微生物与分子氧的关系，将微生物分为好氧微生物（包括专性好氧微生物和微量好氧微生物）、兼性厌氧微生物和专性厌氧微生物。

好氧微生物在有氧条件下能生长繁殖，是因为它们需要氧作为呼吸的最终电子受体，并参与部分物质合成。同时又能抵抗在利用氧的过程中所产生的有毒物质，如过氧化氢、过氧化物和羟基自由基。好氧微生物需要的是溶解氧。氧在水中的溶解度与水温、大气压有关。一般来说，含有机危险废物的废水，其溶解氧浓度很低。用好氧微生物处理有机污染物需要供给充足的溶解氧。

兼性厌氧微生物既具有脱氢酶也具有氧化酶，所以，既能在无氧条件下，又可在有氧条件下生存，但微生物在这两种不同条件下所表现出的生理状态不同。在有氧条件生长时，氧化酶活性强，细胞色素及电子传递系统的其他组分正常存在。在无氧条件下，细胞色素和电子传递系统的其他组分减少或全部丧失，氧化酶无活性；一旦通人氧气，这些组分的合成很快恢复。

厌氧微生物中的专性厌氧微生物要在绝对无氧条件下才能生存，一遇氧就死亡，如产甲烷菌，必须在氧浓度低于 1.48×10^{-56} mol/L 时才能生存。

(2) pH 值　微生物的生命活动、物质代谢与 pH 密切相关。不同的微生物要求不同的 pH 值。大多数细菌、藻类和原生动物的最适 pH 值为 6.5～7.5，它们的 pH 值适应范围在 4～10 之间。凡对 pH 变化适应性强的微生物，对 pH 要求不甚严格；而对 pH 变化适应性不强的微生物，则对 pH 要求严格。各种工业废水的 pH 值不同，通常在 6～9 之间，个别的偏低或偏高，可通过调节满足 pH 的要求。一般生物处理废水的微生物适应 pH 变化的能力比较强，曝气池中的 pH 值维持在 6.5～8.5 均可。大多数细菌、藻类、放线菌和原生动物等在这种 pH 下均能生长繁殖。有机固体废物的 pH 值为 5～8。堆肥初期 pH 值下降至 5 以下，以后上升至 8.5，成熟堆肥的 pH 值在 7～8 之间。

(3) 温度　温度是微生物重要的生存因子。在适宜的温度范围内，温度每升高 10℃，酶促反应速率将提高 1～2 倍，微生物的代谢速率和生长速率均可相应提高。过高或过低的温度均会降低代谢速率及生长速率，从而降低污染物的分解速率。

根据一般微生物对温度的最适生长需求，可将微生物分为四大类。以细菌为例，分为嗜冷菌（5～10℃）、嗜中温菌（25～40℃）、嗜热菌（50～60℃）及嗜超热菌（70～105℃）。大多数细菌是嗜中温菌，嗜冷菌和嗜热菌占少数。

温度不但直接影响微生物的代谢和生长，而且通过改变污染物的物理化学性质来影响整

个生物降解的进程。

目前绝大多数生物处理都是在中温条件（约 20～40℃）下进行的，该温度最适宜微生物的代谢和生长。在低温条件下微生物生长缓慢，代谢活性差。有报道显示：当温度低于10℃时，石油烃类的降解速率明显下降。在寒冷地区，可以通过覆盖塑料薄膜，抽取地下水加热后回灌等方法提高土壤温度以利于生物降解的进行。目前在寒冷和高温等极端环境中生物处理研究的一个热点是寻找合适的降解菌，例如 Sorkop 等从沙漠样品中分离出一株嗜热菌，该菌在 60℃下仍具有原油降解能力。

在石油污染治理的研究中发现，低温下石油黏度增加，短链有毒烷烃的挥发作用减弱而水溶性增加，于是延缓了生物降解作用的开始；当温度偏高时，烃类的毒性增加，也会对微生物产生抑制，最佳温度范围为 30～40℃。

（4）水分　微生物进行代谢活动需要有足够的水分。在水环境中的微生物不会因缺水而限制其生长，但是在土壤中的微生物可能会由于水分的不足成为微生物降解的限制因素，是值得注意的。

（5）盐分　某些土壤或淡水中的盐分较高，可能会抑制微生物的活动及某些降解有机物的微生物种群的生长，从而降低生物降解的效果。

第四节　典型有机污染物的生物降解

一、脂肪烃

脂肪烃是指由碳原子相互结合而成的碳链，主要分为烷烃、烯烃和炔烃。脂肪烃可以用好氧生物法进行处理。其中，烷烃最易被生物降解，其次是烯烃和炔烃；链烃比环烃易降解；直链烃又要比支链烃更易降解；正构烷烃比异构烷烃易降解。

烷烃的氧化降解又称 β-氧化，氧直接结合到碳链末端的碳上，形成对应的醇，醇再进一步氧化成对应的醛和脂肪酸，同时碳链末端的两个碳原子从碳链脱落，碳链的长度由 C_n 变为 C_{n-2}。对于长碳链的烷烃，反应重复进行，直至烃类完全氧化。

其氧化反应步骤如下：

$$R—CH_2—CH_3+O_2+NADPH \longrightarrow R—CH_2—CH_2—OH+NADP^++H_2O$$

直链烃中碳链长短不同，其降解性也不同。一般来说，碳链长的比碳链短的易降解，C_9～C_{12}随着 C 原子增加，氧化速率亦增加；C_{16}～C_{17}氧化速率几乎不变。当碳链多于 C_{12}，分解逐渐困难。烷烃的 β-生物氧化最适用于 C_{10}～C_{18}。

C_1～C_4 的直链烷烃如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷常温下为气态，既可作为微生物的碳源，又可通过共代谢降解。支链、烯烃、炔烃和环烷烃的生物降解要在酶的作用下进行，且反应速率慢。

降解烃类化合物的微生物都是好氧性的，厌氧微生物不能降解烃类，因为烃类化合物分子中没有氧的成分，所以降解烃时一定要有氧，而且需氧量较大。

二、芳香烃

芳香烃化合物是苯及苯的衍生物，有酚、间甲酚、邻苯二酚、苯、二甲苯、异丙苯、异丙甲苯等，炼油厂、煤气厂、焦化厂、化肥厂等的废水均含有芳香烃。多种细菌和真菌可以降解芳香烃，但是降解的难易程度和生成的产物均有很大差别。总体来说，苯系物降解的规

律是，在好氧条件下容易矿化，在厌氧条件下可以降解。

1. 苯系物的好氧降解

以苯环为例，苯能被很多微生物降解，铜绿色假单胞杆菌（*Pseudomonas aerufinosa*）、红色分枝杆菌（*Mycobacterium rubrum*）可以降解苯。苯经微生物降解后生成儿茶酚、黏康酸和β-酮基己二酸途径进入TCA循环，最终被氧化生成CO_2和H_2O。

甲苯、乙苯和二甲苯比苯容易氧化降解。它们的好氧降解有两条途径，一条是苯环上的甲基或乙基氧化形成羧基，然后去除羧基，在双加氧酶作用下同时引入两个羟基形成儿茶酚；另一条是苯环直接加氧连接两个羟基再进一步氧化。任何具有取代烷基的芳烃化合物都有这两种氧化途径。微生物可以作用不同链长的烷基，通常首先氧化较短的取代基。一般来说，长链比短链不容易降解，烷基数目越多越不容易降解。

苯酚、一元酚和二元酚比较容易降解，三元酚较难降解。邻位和间位的硝基酚易降解，甲基酚比硝基酚容易降解。具有降解酚能力的微生物种类很多，除细菌外，还有酵母菌和放线菌。酚的降解途径主要经β-酮基己二酸途径和α-酮酸途径。

苯甲酸也较容易被微生物降解，通过儿茶酚、黏康酸和β-酮基己二酸途径进入TCA循环，最终被氧化生成CO_2和H_2O。

2. 苯系物的厌氧降解

对苯系物降解的研究长期以来一直局限在好氧环境。近十几年来的大量研究表明，厌氧菌也能起降解作用。芳香化合物的厌氧降解主要在反硝化、硫酸盐还原和产甲烷条件下进行。另外，铁离子和氧化锰也可作为替代电子受体。

芳香化合物的厌氧降解的最初几步和好氧降解的最初几步完全不同。厌氧降解的最初几步是苯环的加氢，加氢改变了苯环的稳定结构。苯环开裂后形成脂肪烃，然后再进一步通过β-氧化进入三羧酸循环。

三、多环芳烃（PAHs）

多环芳烃是指分子中含有两个或两个以上苯环的烃类，包括萘、菲、蒽、苯并和吡啶等。很多多环芳烃化合物是生物外源性物质，亦有不少并不是生物外源性物质，而是天然存在的化合物。多环芳烃特别是四环以上的多环芳烃（如苯并芘），具有很强的致癌性，很容易积累在环境中。最近的研究表明，很多微生物可以降解多环芳烃。图10-4为多环芳烃的典型代表——萘的好氧微生物降解。

OH OH OH C—COOH O OH OH OH OH COOH CHC H_2O+CO_2

图 10-4 萘的好氧微生物降解

多环芳烃的生物降解规律为：①随着环数目的增加，降解程度下降；②增加一个甲基可以明显降低降解程度，其效果因位置而异，增加三个甲基会严重阻碍降解作用；③增加PAHs的饱和度（即在双键之间加氢）会显著降低降解程度。

1. 多环芳烃好氧降解

多环芳烃PAHs的微生物好氧降解机理是：多数真菌通过分泌单氧酶将O_2的一个氧原子引入PAHs，产生环氧化合物中间体，然后通过水分子的加成形成反式二醇和酚类；细菌通过分泌双氧酶将一个氧分子引入PAHs，产生二氧化合物中间体，继而氧化为顺式二醇，而后转化为二羟基化合物，接着苯环断开，并进一步代谢为三羧酸循环的中间产物。降解中的产物被微生物用来合成自身的生物量，同时产生H_2O和CO_2。Warshawsky的研究表明，藻类代谢多环芳烃的途径与细菌类似，经双加氧菌加氧氧化为顺式二烃基化合物。Gibson等人研究表明，真菌代谢多环芳烃则与哺乳动物类似，细菌色素氧化酶P450起了重要作用。

2. 多环芳烃的厌氧降解

多环芳烃可以在反硝化、硫酸盐还原、发酵和产甲烷的厌氧条件下转化。已经证实萘和苊在反硝化条件可以降解。

四、卤代烃

卤代烃一直被认为是难以生物降解的，但近20年的研究表明，许多氯代烃都能在好氧条件下，通过共代谢的作用而被降解。已发现的可作为共代谢碳源或能源的基质有甲烷、苯酚、甲苯和氨等。在有氧的条件下，低氯的卤代烃易被降解，而高氯卤代烃则难以在好氧的条件下降解。

1. 脱卤反应机制

卤代脂肪烃的碳-卤键断裂方式有以下几种。其中除第五种还原脱卤属于厌氧还原性脱卤外，其他都属于好氧脱卤。

① 水解脱卤。水解脱卤酶催化卤代脂肪烃水解。常见的水解酶有烷烃水解脱卤酶（DhlA）和卤酸水解酶（DhlB），卤代支链被水化羟基基团取代。

② 分子内取代。卤代醇脱卤酶（HheC）催化亲核取代反应。卤素与邻位烃基基团进行亲核取代反应，生成环氧化物。

③ 硫解脱卤。在细菌利用二氯甲烷代谢中。谷胱甘肽S转化酶（DcmA）催化反应，形成谷胱甘肽和氯甲烷的中间物，脱卤反应伴随进行。

④ 水合。3-氯丙烯酸的脱卤酶（CaaD）催化水分子的亲核性基团加成到烯键上的碳原子，形成杂环，生成不稳定的中间产物，然后再降解成醛，卤素随之脱下。

⑤ 还原脱卤。还原脱卤酶（LinD）参与反应，卤素支链被H取代。

2. 卤代烃的好氧降解

（1）1,2-二氯乙烷（DCE）　黄色杆菌、假单胞菌等可以降解1,2-二氯乙烷（DCE），研究最多且较全的是自养型黄色杆菌GJlO。这种革兰阴性菌是进行水解脱卤，首先通过基本的水解脱卤酶（DhlA）将DCE水解成2-氯甲烷，DhlA是超螺旋水解酶，包含乙酰化胆碱酯酶、麦羧基肽酶和脂肪酶，属于α水解酶β水解酶折叠的立体结构。中间产物2-氯甲烷继续被两种诱导水解酶氧化成2-氯乙酸，然后被第二种水解酶-卤酸水解酶（DhlB）转化成羟乙酸盐；DhlB是一种大分子的HAD水解酶。在细菌内部代谢中，羟乙酸盐可以被代谢产生能量和细胞组成结构。

（2）二氯甲烷（DCM）　有几种革兰阴性菌可以以二氯甲烷（DCM）为惟一的碳源和能源。DCM脱卤酶是属于谷胱甘肽S转化酶（GST）。在典型的谷胱甘肽S转化反应中，谷胱甘肽与DCM共价结合形成硫醚中间产物，随之分解生成蚁醛。蚁醛是中间代谢产物，可以进一步代谢生成甲酸盐，并最终生成CO_2。

另一种降解DCM的途径是通过假单胞菌DMl，在好氧条件下，由其所含的脱卤酶水解DCM，烃基取代一个氯原子，中间产物自发的分解成蚁醛和HCl，蚁醛可以被进一步代谢生成CO_2。

(3) 三氯乙烯（TCE） 除甲烷单加氧酶可以氧化TCE以外，还有氨单加氧酶、异戊二烯氧化酶、丙烷单加氧酶、甲苯-邻-单加氧酶和甲苯双加氧酶等，但都需要有适当的诱导物存在时才合成。但近几年来发现，获得一株洋葱假单胞菌（*P. cepacia*）的组成性突变株，含有甲苯-邻-单加氧酶，该菌株的甲苯单加氧酶不需要诱导物存在就可以起作用。

TCE的氧化作用产物取决于最初氧化作用的机制。单加氧酶作用产生TCE环氧化物，然后自发地水解为二氯乙酸、乙醛酸、甲酸和CO。而双加氧酶作用最初产生TCE-氧架环化物和1,2-羟基-TCE，然后重排形成甲酸和乙醛酸；前者由甲烷营养菌氧化，最后产物为其他菌所利用。在这个过程中，由于假单胞菌作用，有少量副产物三氯乙醛（Cl_3CCHO）。

甲烷营养菌的甲烷单加氧酶是一个特异性很低的氧化酶，可以把一个氧原子加到三氯乙烯（TCE）上，形成环氧化物的中间产物，然后进一步反应生成二氯乙酸、乙醛酸或其他的一碳化物。在甲烷-三氯乙烯体系中，TCE先降解成环氧化物，然后，在酸性条件下，环氧化物转化成二氯乙酸和乙醛酸；在碱性条件下，环氧化物转化成一氧化碳和甲酸。

3. 卤代烃的厌氧降解

厌氧消化在处理危险废物方面，较好氧处理最大的优势在于其对有机卤代物有更好的降解能力。厌氧条件下的降解过程属于还原性脱卤作用。卤原子从分子中逐个脱去并被氢原子取代。脱卤作用取决于卤-碳键的强度，键强度越高，卤原子越难脱去。键强度与卤原子的类型和数目有关，也与卤代分子的饱和程度有关。一般来说，溴和碘取代物比氯取代物的键强度低，易于脱卤。氟取代物比氯取代物键强度更高，难于脱卤；随着分子饱和程度下降，键强度增加。因此，饱和化合物比不饱和化合物的还原性脱卤敏感。在卤代烯烃厌氧代谢中，其脱卤速率由快到慢依次是四氯乙烯、三氯乙烯、1,2-二氯乙烯和氯乙烯。

在厌氧的环境下，卤代烃可作为共代谢作用的电子受体而进行还原去卤，化合物上的卤原子能逐步被氢取代。这一过程中，卤代烃充当电子受体而不是作为基质。因此就需要为微生物提供碳源作为能源，以醋酸酯为微生物的食物源，在厌氧条件下，能将三氯乙烯（TCE）、1,1,1-三氯乙烷（1,1,1-TCA）和四氯化物转化为二氧化碳和甲烷。与好氧降解不同的是，厌氧处理的效率随着卤化程度的提高而提高。因此四氯乙烯（PCE）比氯乙烯更易于在厌氧的条件下还原去氯。

四氯乙烯在产甲烷条件下还原性脱卤，经过4个步骤产生乙烯。首先被四氯乙烯还原脱卤酶降解，生成中间产物三氯乙烯（TCE），再由三氯乙烯还原脱卤酶降解TCE，生成顺式二氯乙烯、反式二氯乙烯、1,1-二氯乙烯和氯乙烯。现经证实，不在产甲烷的条件下，只要有足够的甲醇存在，该过程就可以进行。

五、卤代芳烃

此类化合物的典型代表有多氯酚（PCP）和多氯联苯（PCB）类化合物。它们被广泛用作防腐剂、杀虫剂及合成高分子材料的化工原料。它们都具有很高的生物稳定性很难被降解。尽管如此，微生物学家还是找到了许多可以降解它们的微生物，如黄杆菌可以降解五氯酚，不动杆菌可以降解PCB。

脱氯是卤代有机化合物生物降解的关键步骤，可分为好氧脱氯和缺氧脱氯。

在土壤和沉积物的表层常含有较多的溶解氧，多氯代有机物的生物降解以氧化脱氯为

主。氯代芳烃化合物的生物降解过程一般为在脱氯的同时经氧化，然后继续按羟基化合物的降解途径降解。

在土壤和沉积物深处，由于缺氧，多氯代有机化合物的生物降解为还原脱氯，即在得到电子的同时，氢取代了苯环上的氯原子，并释放出一个氯阴离子。对于氯代芳烃，氯原子强烈的吸电子性使芳环上电子云密度降低，在缺氧条件下，电子云密度较低的苯环在酶作用下很容易受到还原剂的亲核攻击，显示出较好的缺氧生物降解性。

1. 多氯联苯的好氧降解

多氯联苯（polychlorinated biphenyls，PCBs）是人工合成的，由氯置换联苯分子中的氢原子而形成的有机化合物，广泛用于润滑油、绝缘油、增塑剂中。由于氯在联苯上的数目和位置的差异，在理论上有 209 种异构体。它会损伤皮肤、神经、骨骼，还是一种致癌因子。PCBs 很稳定，在环境中不易降解。但早在 1973 年就有人发现了能够降解 PCBs 的微生物。1978 年一位日本科学家从美国威斯康星一个湖泊中分离到两株能“吃”多氯联苯的细菌。经研究发现，它们能分泌一种酶，把 PCBs 转化为联苯或对氯联苯，然后把这些转化产物进一步降解成苯甲酸或取代苯甲酸，而最后这些化合物可以由环境中的其他微生物轻而易举的分解掉。

多氯联苯好氧降解（图 10-5）的主要菌株有不动杆菌、产碱菌和真菌黄孢原毛平革菌等。其降解过程为双加氧酶催化氧化反应形成对应的儿茶酚，再进行降解。

Cl
Cl
Cl
Cl HO OH
H H
Cl
Cl
Cl HO OH
Cl
Cl
Cl O OH
C OH
O
Cl
Cl
Cl
Cl
COOH

图 10-5 不动杆菌对 PCB 的好氧降解

2. 五氯酚的降解

五氯酚（PCP）主要用作木材防腐和稻田除草剂。在低浓度时（0.6mg/L）会对鱼、虾、蛤、鼠产生毒害，并在高温下会转化为二噁英类物质。

可降解 PCP 的细菌和真菌有假单胞菌、黄杆菌、氯酚分枝杆菌、黄孢原毛平革菌等。黄杆菌的单加氧酶催化 PCP，脱去对位的氯，形成四氯氢醌。四氯氢醌进一步脱氯后形成 2,5-二氯氢醌再开环，如图 10-6 所示。

图 10-6　黄杆菌对五氯酚（PCP）的降解

3. 卤代芳香烃的厌氧降解

卤代芳香烃的厌氧生物处理与卤代脂肪烃相似，其降解效率也是随着卤化程度的提高而提高。对于多卤取代芳烃，厌氧脱卤逐步进行，每步生成的产物越来越不容易脱卤，一氯苯不能脱氯。此外，降解效率还与取代的卤素有关，溴代芳烃、碘芳烃、氯芳烃到氟芳烃其降解难度逐步增加。

DDT 是持久性的卤代芳香族杀虫剂，图 10-7 显示了 DDT 的降解过程。它的最初降解需要在厌氧条件下还原性脱卤。

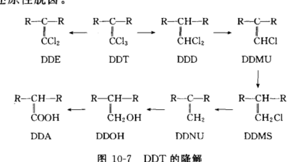


图 10-7　DDT 的降解

六、含氮芳香烃

1. 硝基芳香烃

硝基芳香烃类化合物有硝基苯、硝基甲苯、硝基酚、硝基苯甲酸盐和多硝基芳香类等。它们是工业上的一类重要硝基化合物，广泛应用于生产农药、燃料、炸药、医药、多聚体及其他化工产品。随着这些产品的制造和使用，硝基芳香烃多途径进入环境，污染了环境。这些残留物的毒性和致突变性很高。硝基和卤素一样对芳香环的生物降解产生十分不利的影响。硝基和卤素均吸电子导致苯环钝化。抗生物降解性随硝基数目的增加而增加。

（1）硝基芳香烃的好氧降解　硝基芳香烃有两种氧化降解途径。一是氧化脱硝基降解途径：由单加氧酶作用脱去苯环上的硝基，形成相应的多元酚，进一步由加氧酶作用开环降解，脱去的硝基形成亚硝基盐，被微生物利用作为氮源。如从毛单胞菌菌属 JS765 降解硝基苯，其他如一株莫拉菌、节杆菌 TW17 和诺卡菌 TW12 降解对硝基苯酚，一株恶臭假单胞菌降解邻硝基酚，假单胞菌 JS42 降解 2-硝基甲苯，假单胞菌 DNT 降解 2,4-二硝基甲苯以及产碱杆菌 JMP134 降解 2,6-二硝基酚等也都属于此类型降解途径。二是加氧酶作用于苯环形成硝基邻苯二酚，进一步开环降解。如 Haigler 和 Spain 报道，先用含甲苯的培养基培养恶臭假单胞菌菌株诱导产生甲苯 2,3-双加氧酶，再用硝基苯培养，硝基苯被转化成 3-硝基邻苯二酚或 4-硝基邻苯二酚，进一步开环降解，但未鉴定其开环后的产物。

（2）硝基芳香烃的厌氧降解　和卤代芳烃一样，硝基芳香烃在还原条件下比氧化条件下更容易转化。硝基芳香烃的还原代谢途径如下。

① 苯环上的硝基经硝基还原酶作用还原成羟胺基，随后由羟胺基裂解酶作用水解脱氨，

形成相应的二羟基芳香化合物开环降解。

② 苯环上的硝基经硝基还原酶作用，经亚硝基、羟胺基还原成氨基，生成芳香胺。芳香胺再厌氧脱氨，脱下的氨基被微生物利用作为生长氮源。剩下的芳香烃可能由自然环境中共存的其他微生物进一步开环降解。据报道，多种厌氧菌利用多种硝基酚、4-硝基苯酸盐、4-硝基胺苯等为生长氮源时经过这一代谢途径。

③ 硝基还原成氨基后经乙酰化作用生成乙酰胺。最近报道一株铜绿假单胞菌可将2,4-二硝基甲苯还原成2-氨基-4-硝基甲苯、2-硝基-4-氨基甲苯和2,4-二氨基甲苯。这些氨基都可能乙酰化生成多种硝基-乙酰胺甲苯或氨基-乙酰胺甲苯。

硝基芳香烃中最具代表性的是含三个硝基的三硝基甲苯（TNT），对TNT降解的研究主要是在厌氧情况下。在厌氧条件下，芳香环上的硝基还原为氨基后经乙酰化作用生成乙酰胺。一株荧光假单胞菌将TNT还原成2,4-二氨基-6-硝基甲苯后，4位上的氨基经乙酰化生成4-*N*-乙酰胺-2-氨基-6-硝基甲苯。目前还没有这一新代谢产物进一步开环降解的报道，但转化后毒性降低，因此这种转化对环境中TNT解毒仍是有益的。此外，还没有完全矿化TNT微生物的报道，这就要求构建能使TNT完全矿化的基因工程菌。

2. 苯胺

苯胺是农药、燃料、塑料和医药工业的重要原料。苯胺是严重污染环境和危害人体健康的有害物质。虽然苯胺不是天然存在的化合物，但是多种微生物在好氧条件下可以降解它们。如Bachofer等证明了在诺卡菌属（*Nocardia*）中，苯胺通过双加氧酶反应形成邻苯二酚，进而通过邻苯二酚-1,2-双加氧酶或邻苯二酚-2,3-双加氧酶的作用开环形成可作为微生物碳源、能源的化合物。

中国的刘志培等分离到以苯胺为惟一碳源、氮源和能源的菌株食酸丛毛单胞菌（*Comamonas acidovorans*）AN3，并报道了环境因子对AN3菌株完整细胞降解苯胺的影响：在良好的通气条件下，该菌株完整细胞降解苯胺，最适的湿细胞质量浓度为20g/L，最适pH值为7.0，最适温度为30℃，浓度为1300mg/L的苯胺经过6h的作用可被完全降解；各种有机物如葡萄糖和蛋白胨对苯胺的降解有延缓作用；除Hg^{2+}、Ag^{2+}外，其他重金属离子对苯胺降解的抑制作用较小。

七、人工合成多聚物

人工合成的多聚物种类很多，其典型代表是聚乙烯，人们日常使用的塑料制品多用它们做原料。由于它们的化学稳定性、生物不可降解性、可塑性等优越的性能，使它们被大量生产，广泛应用于工农业生产上，取得了非常显著的效果。但是如果不把它们进行回收利用而听任它们释放到环境中，就会在环境中造成生态系统功能的破坏，带来严重的环境污染问题。当前全社会正从多方面着手解决这一问题，一方面加强环境保护的宣传，提高人们的环保意识；另一方面，例如采用适当的政策鼓励农民回收利用农用地膜，限制或禁止生产容易引起大量污染的塑料袋、一次性饭盒等。科学家们正在努力开发可以被微生物降解的塑料，不过目前要大量推向市场还不容易，因为在产品价格上还无法与原有的人工合成塑料竞争。

利用特定的微生物降解合成多聚物也是解决此类污染，特别是土壤中已存在的污染的有效方法。科学家已经发现，有些微生物（主要是真菌）可降解合成多聚物，如聚乙烯醇、乙烯薄膜、聚乳酸薄膜等。微生物一般是在用物理化学方法处理这些多聚物，将它们降解成聚合程度较小的物质之后，更易于降解。

八、农药、杀虫剂

农药是指具有杀虫和除草特性的有机化学品。农药种类繁多，按其化学结构可分为卤代类农药（包括卤代脂肪烃类、氯代环烷烃类和卤代芳香烃类），酰胺类农药和有机磷类农药。由于其化学结构各不相同，因此很难精确地概括出其生物降解途径。有些农药易于生物降解，因而需要经常追施来保持其毒性；另一些则难于生物降解，能够在环境中存在数十年。农药的难溶性成为其生物降解的限制因素。此外，能降解农药的酶在自然界中分布不广，土著微生物中能降解农药的微生物的数量也很少，因此降解速率也很慢。

第五节　典型重金属的微生物处理

一、微生物处理重金属的主要作用机制

微生物处理重金属的主要作用机制是氧化还原作用、形成金属-有机配合物和吸附作用。

1. 氧化还原作用

很多微生物可以通过氧化作用或还原作用（多数情况）把重金属从毒性较高的价态转变成为毒性较低的价态，从而解除了重金属的毒性。例如，自然界中有很多微生物（大肠杆菌、假单胞菌、芽孢杆菌等）可以把高毒性的阳离子汞还原成为低毒的元素汞，形成沉积或挥发到大气中。另外，自然界还有些微生物（大肠杆菌、芽孢杆菌等）可以将高毒的铬还原成为低毒的铬，从而达到解毒的作用，这一原理被应用于电镀废水的生化处理。

2. 形成金属-有机配合物

在细胞外产生可以结合（包括细胞表面吸附）有毒重金属离子的金属-有机配合物，从而减少环境中毒性重金属的浓度，达到解毒的目的。如大肠杆菌的抗铜作用即是如此，它可以分泌能结合铜离子的蛋白质，从而降低了环境中铜离子的有效浓度。另外，很多微生物还可以产生硫化氢，而这种化合物可以和各种重金属离子结合。例如有一类可以把硫酸盐还原成硫化氢的硫酸盐还原菌，它们产生的硫化氢可以把环境中的铁离子固定起来，从而减少对环境的危害。

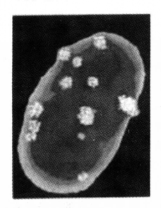


图 10-8　肺炎克氏杆菌对镉的吸附
（从中可见细胞表面的颗粒就是吸附的镉颗粒）

3. 吸附作用

很多微生物的细胞表面有特殊结构，这些结构可以吸附重金属离子，从而减少溶液中重金属离子的浓度。图 10-8 为肺炎克氏杆菌对镉的吸附。同样，有些酵母菌可以吸附铅、金、银、镍、铀等很多重金属，或它们的离子，吸附的重金属之多，甚至可以相当于细胞重量的 90%。科学家已经应用微生物的这一特性，成功地从各种含有重金属的废液中回收银、金、铀等贵重金属，既治理了环境，又变废为宝。

二、典型重金属的微生物处理

1. 汞

土壤的汞污染主要来自于污染灌溉、燃煤、汞冶炼厂和汞制剂厂（仪表、电气、氯碱工业）的排放。比如一个 700MW 的热电站每天可排放汞 2.5kg。含汞颜料的应用、用汞做原料的工厂、含汞农药的施用等也是重要的汞污染源。

各类微生物都可以将二价汞转化为金属 Hg：

$$Hg^{2+} \longrightarrow Hg^0$$

产物可以挥发，飘逸到空气中。如果微生物促进这种活动，可以进行生物修复。

二价汞也会甲基化，产生的一甲基汞和二甲基汞有高毒性，在这种情况下就不能进行生物修复。

2. 砷

砷可以被微生物氧化、还原、甲基化，也可以经微生物硫酸还原，作用后形成沉淀。由于甲基化形成的甲基砷是高毒性的，故生物修复时不能采用甲基化。有几种细菌能将亚砷酸盐（As^{3+}）氧化为砷酸盐（As^{5+}），这一活动在废水处理中形成砷酸盐，用铁离子处理后容易形成沉淀。

细菌和酵母菌也能将砷酸盐还原为亚砷酸盐，有时亚砷酸盐作为电子受体用于生长。这种还原存在于土壤和沉淀物环境下，由于亚砷酸盐比砷酸盐溶解性更强，这提示砷污染的土壤经还原会增加渗滤性并降低毒性。容易利用的碳源会促进转化作用。

砷修复的另一种方法是形成 As_2S_3，雌黄脱硫肠菌（*Desulfotomaculum auripigmentum*）可以同时将砷酸盐和硫酸盐分别还原为亚砷酸盐和 H_2S，最后形成 As_2S_3 沉淀。

3. 镉

镉也是毒性很强的金属，慢性中毒表现为头痛、乏力、鼻黏膜萎缩、肺呼吸机能下降、肾功能衰退、胃痛等。急性中毒则有恶心、呕吐、头痛腹痛等症状。镉能在体内妨碍钙进入骨骼，可造成骨质疏松，脆而易断，引起骨痛病。

在矿石的熔炼过程中，常有大量的镉排出。镉也是汽油添加剂的重要成分，随着汽油消耗而被排入大气。

进入水体中的镉，能通过食物链而被富集放大，也能以元素形式直接被浮游生物和高等生物吸收。饮用水镉的容许浓度为 10μg/L，空气中的容许限量为 0.1μg/L。

蜡状芽孢杆菌、大肠埃希菌和黑曲霉等，在含 Cd^{2+} 化合物中生长时，体内能浓缩大量的镉。一株能使镉甲基化的假单胞杆菌，在有维生素 B_{12} 存在的条件下，能将无机二价镉化物转化生成少量的挥发性镉化物。

第十一章　危险废物热处理技术

危险废物的热处理技术是在一定温度和压力下改变废物的物理、化学和生物特性以及物质组成从而使危险废物无害化、减量化、资源化的一种技术。

在热的破坏作用下，危险废物中的C、H组分被转化为CO_2和水蒸气，其他组分如Cl、S等被转化为无毒的化合物。热处理技术在危险废物处理中的应用，其优势在于可以彻底破坏危险废物的有害组分和结构；可以最大程度减少危险废物的体积和质量；对于高热值的废物还可以回收热量；有用的化学物质可被资源回收。

热处理技术主要分为传统的焚烧技术、湿法氧化和近期发展的超临界水氧化技术。

焚烧技术对于有较高热值的物质来说是一种良好的处理技术。特别是处理液态和固态的碳氢化合物尤为适合。它可以大大减少废物的体积，从而减少了大体积废物的管理和处理的难度。

湿式氧化和超临界水氧化技术是不同于焚烧技术的另类热处理技术。如果废水中的有害物浓度过小而不能焚烧或是有害物剧毒而不能深井灌溉或生化处理，那么采用湿法氧化或超临界水氧化技术进行处理就有一定的优势。与焚烧技术比较，这两种技术不产生烟气、飞灰或氧化物，提供给系统的空气可以通过吸收装置净化后达到排放标准。对于许多物质，如氰化物、氯化物、苯酚、农药和其他有机物的去除率可超过99%。

第一节　焚烧技术

焚烧技术早在20世纪30年代就被作为专门技术用于处理工业生产中不可随意排放的“难处理的废物”。从那时起，焚烧逐渐被用于处理工业废物、城市废物、放射性废物、医疗废物和其他带来环境污染的有机废物。

一般来讲，焚烧是一个为了减量、回收能量或无害化的废物高温氧化过程。因此，美国环保局（EPA）定义其为在封闭装置中通过可控制火焰的燃烧。

焚烧是通过高温燃烧（850℃以上），使危险废物中的有机物被充分氧化，破坏其原有的结构和组分，或将其转化为其他稳定的物质，从而改变危险废物对人体或环境的毒害性。它是一种对于大多数有害物质具有相当高的破坏程度（见表11-1）的可靠处理方法。

一、焚烧基础理论

所有的有机物都是由各种元素组成的，包括碳（C）、氢（H）、氧（O）、氮（N）、硫（S）、氯（Cl）等等。有机物中的各元素的含量决定了有机物的结构和其物理、化学特性，这影响到焚烧系统的选择和设计。

绝大多数焚烧系统的分析都是以热化学和热力学原理为基础的，虽然燃烧反应的机理和燃烧过程中产生的中间产物相当复杂，但可以依据反应过程的初始反应物和最终产物来进行燃烧分析，而不需依据最终产物产生的具体反应途径。

表 11-1 部分有机物的热破坏率

有机物名称	热破坏率/%	有机物名称	热破坏率/%
对氨基苯胂酸	99.999	林丹	99.999
莠去津	99.99	马拉硫磷	99.999～99.9998
克菌丹	99.99	芥子毒剂	99.999982
氯烃	99.92	硝基氯苯	99.99～99.999
DDT 粉剂	99.998	硝基乙烷	99.993
狄氏剂(含 15%乳化油)	99.999	苯酚废物	99.99
氯仿	99.999	PCBs	99.999964
盐酸二苯胺	99.999	PCB	99.9998
乙烯制造产生的废物	99.999	聚氯乙烯	99.99
除草剂	99.985～99.999	三氯乙烷	99.99
六氯代环戊二烯	99.999	甲硫膦酸丙胺乙酯	99.9999945～99.9999989
乙酸	99.9999	代森锌	99.99

以丙烷（C_3H_8）燃烧为例，开始时丙烷受热分解为甲烷（CH_4）和乙烯（C_2H_6），然后这些中间产物被氧化成一氧化碳（CO），继而一氧化碳（CO）被氧化成二氧化碳（CO_2）。事实上，对整个系统的热化学分析来说，从丙烷到二氧化碳的各种中间产物一般没有意义。

一些物质的燃烧反应可以用以下反应式表示。

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$C_3H_8+5O_2 \longrightarrow 3CO_2+4H_2O\text{（产物中包含痕量的 CO）}$$

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)\text{（液体的相变）}$$

$$2C_6H_5NH_2+15\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 12CO_2+7H_2O+N_2\text{（含痕量的 NO 和 }NO_2\text{）}$$

$$C_6H_5Cl+7O_2 \longrightarrow 6CO_2+2H_2O+HCl$$

$$Cl_2+H_2O \rightleftharpoons 2HCl+\frac{1}{2}O_2\text{（可逆反应）}$$

$$S+O_2 \longrightarrow SO_2\text{（含痕量的 }SO_3\text{）}$$

综合上述反应式，可以得出一个总反应式：

$$C_xH_yO_zN_uS_vCl_w+\left(x+v+\frac{y-w}{4}-\frac{z}{2}\right)O_2 \longrightarrow xCO_2+wHCl+\frac{u}{2}N_2+vSO_2+\left(\frac{y-w}{2}\right)H_2O$$

上述反应都是在充足供氧的条件下完成的。如果供氧不足，就会出现不完全燃烧或氧化，不完全的氧化可能导致产生大量的不完全燃烧产物。这些产物是焚烧系统供氧不足条件下燃烧副反应产生的中间产物。目前，环境法规对于不完全燃烧产物有较严格的规定。所以燃烧过程的设计都专注于尽量将有机废物彻底破坏转化成二氧化碳和水。

二、控制空气焚烧

危险废物中的有机物由于组成与结构的不同，焚烧过程中所产生的废物破坏率不完全相同，这使得废物的实际处理过程无法通过对废物进行简单的焚烧而得到高的废物破坏率和完全燃烧。因此，许多焚烧系统采用控制空气焚烧的工艺来满足实际工程上的要求。

控制空气焚烧就是通过控制进入焚烧炉膛中的空气量来改进焚烧效果。传统的不采用控制空气焚烧的焚烧系统是在燃烧室中通入过量的空气使废物充分氧化；而采用控制空气焚烧

的焚烧系统中，一级燃烧室中的空气和炉温仅被控制在使废物干燥和热解的水平，同时它至少拥有一个二级燃烧室，在二级燃烧室中一氧化碳和碳氢化合物才完全氧化。

这种焚烧系统的特点如下所述。

① 一、二级燃烧室采用不同的炉温，促使废物在二级燃烧室中被很好地氧化，同时一级燃烧室的低温避免了灰渣的熔融。

② 从一级燃烧室排出的烟气中包含有部分氧化的组分，如一氧化碳和碳氢化合物，焚烧这些物质提供的能量将烟气的温度提高并维持了二级燃烧室焚烧所需的温度。

③ 一级燃烧室中空气量的减少将导致废物的气态热解产物增多，烟气量也相应减少。气态热解产物越多，烟气量减少得越多。这是因为在系统中，许多固体和污泥废物的气态热解产物直到二级燃烧室才被焚烧，能量才得以释放出来。

④ 一级燃烧室中出来的烟气中含氧量很少。通常来说，在650℃以上氧气会迅速同烟气中的气态热解产物反应。由于一、二级燃烧室中的氧气量是处于可控状态，这将大幅度降低焚烧过程的副反应。如 NO_x 的排放量就因为采用控制空气焚烧工艺得以减少。

总之，控制空气焚烧的应用可使焚烧固体和污泥废物的效果最佳化，同时也控制了 NO_x 等气体的排放。

三、焚烧系统

1. 概述

焚烧系统实际上是一系列复杂的相互关联部分或单元组成的整体。一个完整的焚烧系统（如图 11-1 所示）应该具备下列单元或部分。

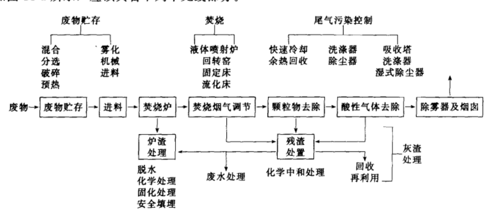


图 11-1 一般焚烧系统流程示意

① 与废物接收和处理能力相符合的废物收集系统。

② 废物的贮存单元和给料单元。贮存单元包括存放和混合液体废物的料池，贮存固体废物的料坑，固体废物粉碎装置和运输污泥、稀液体废物的泵。

③ 根据废物类型、数量和成分所选择的一级焚烧室。

④ 能够充分氧化气态物质的二级燃烧室或后燃室，使焚烧后烟气中的未燃烬碳氢化合物达到要求。

⑤ 可以将灰渣从一级焚烧室运出的排出系统和冷却灰渣的冷却系统。符合处置要求的灰渣固化和其他灰渣处理系统。

⑥ 烟气净化系统必须能够控制颗粒、酸性气体和其他物质的排放。

⑦ 要有对系统产生的能量、水和焚烧产物的回收和利用系统。

2. 焚烧炉设计

焚烧系统中焚烧炉是最主要的装置，对于保证废物的热破坏起主要作用。焚烧炉的设计重点考虑以下几个因素。

(1)“三 T”原则　通常将焚烧对于温度、停留时间、湍流程度这三者的要求称为焚烧的“三 T”原则。

① 温度（temperature）。温度是保证在焚烧炉中危险废物得到彻底破坏的最重要的因素。为了要达到破坏几乎所有有害废物的特定温度，必须要有足够的热量。所以焚烧炉中的温度要求至少达到极限温度，即危险废物开始受热被破坏的温度。只有达到了这一要求，才能保证废物的破坏率和系统有效运行。例如碳氢化合物焚烧温度为 900～1100℃，某些难处理废物如 PCBs 这种含卤素废物焚烧温度一般为 1100～1200℃。

② 停留时间（time）。停留时间是指废物暴露在焚烧温度下的时间和烟气流经整个焚烧炉炉膛的时间。为了保证危险废物的破坏率，停留时间必须足够长，从而使最难于反应的废物也能够有时间被有效破坏。换而言之，废物或烟气在焚烧炉膛高温区域中的停留时间必须持续一个特定的时间。这样才能保证在特定的高温下取得符合要求的危险废物破坏去除率和希望获得的焚烧产物。通常规定烟气在炉膛内的停留时间至少要达到 2s；固体废物的停留时间为 0.5～2.5h。

③ 湍流程度（turbulence)。湍流程度是指空气或氧气同废物的混合程度。送入炉膛中的废物必须同氧气充分接触，才能在高温下全部快速高效地氧化，这就要求有比较合适的湍流程度。所以在焚烧炉设计时必须考虑泵、风机和折流板的选择，同时也要考虑烟气流动方向。

一般认为，炉温越高，氧化反应速率越快，然而焚烧产生的炉渣越容易熔融或烧结。停留时间越长，废物的氧化越充分，但是单位时间的处理量就减少了。湍流程度越大，废物和空气混合越均匀越利于焚烧，可是过大的湍流程度会造成空气流速过快，反而降低焚烧效率。

实际上，单靠改变其中一种因素来提高焚烧效率是有限且对降低焚烧成本不利的。在焚烧炉中这三者是相互制约、相互作用的。废物必须与足够多的空气或氧气充分混合，在足够高的温度下经过合适的时间，才能完全燃烧或氧化。这就是“三 T”原则。

(2) 助燃空气供应　焚烧炉中必须要有足够的氧气才能够使危险废物完全燃烧。一般的系统采用通入空气的方法来提供所需的氧气。但是通入焚烧炉中的助燃空气既给炉膛中提供氧气，同时又冷却温度控制焚烧。过多的空气会降低焚烧温度和减低焚烧效率；而过少的空气会使炉温过高或不能够提供完全燃烧废物所需的氧气量（一般为 2%以上）。所以选择一个合适的空气量对于焚烧效果至关重要。

(3) 废物性质　由于危险废物实行分类收集、分类处理。各种废物的性质对于焚烧炉的设计有重要的影响，见表 11-2。

表 11-2　设计所需的热处理主要参数

参　　数	参考目的	参　　数	参考目的
热值(包括高位、低位热值)	可燃烧性	灰渣性质	焚烧炉设计
废物的物态	焚烧炉设计	卤素含量	耐火设计，烟气种类确定
挥发物质含量	焚烧炉设计	湿度	辅助燃料要求
灰渣含量	焚烧炉设计和灰渣处理	重金属含量	烟气净化

① 热值。所谓热值是指单位质量废物完全燃烧所发出的热量。它是决定废物能否进行焚烧和采用何种焚烧方式的主要指标。表 11-3 列出了一些物质的热值。

表 11-3 一些常见物质的热值

物质名称	密度/(kg/m³)①	热值/(kcal/kg)②	物质名称	密度/(kg/m³)①	热值/(kcal/kg)②
碳 C	—	7.824	丙烯 C_3H_6	1.778	10931
氢气 H_2	0.08533	28.658	正戊烯 C_5H_{10}	2.967	10749
一氧化碳 CO	1.186	2.413	苯 C_6H_6	3.300	9704
甲烷 CH_4	0.6797	11946	甲苯 C_7H_8	3.894	9781
乙烷 C_2H_6	1.286	11342	二甲苯 C_8H_{10}	4.490	9859
丙烷 C_3H_8	1.916	11072	甲醇 CH_3OH	1.355	5040
异丁烷 C_4H_{10}	2.534	10897	乙醇 C_2H_5OH	1.948	6622
正己烷 C_6H_{14}	3.643	10771	氨气 NH_3	0.7305	4442
乙烯 C_2H_4	1.194	11266	硫 S	—	2211

① 密度为在 0℃和 101.325kPa 状态下。热值为考虑了生成的水气化后的热值。

② 1kcal=4.1868kJ。

废物燃烧时会产生水。由于水的比热容较大，受热气化时会吸收较多的热量，所以热值就存在两种表示方法。通常用高位热值和低位热值来表示，高位热值是不考虑水气化的热值，低位热值是考虑水气化吸热后的热值，高位热值通常用氧弹量热计来测得。

② 不同物态废物的焚烧。废物的物态在焚烧过程中不仅决定其贮存和输送，也影响了焚烧系统的选择和设计。

气态废物流动性大、黏度小、固态碳含量小，所以在焚烧炉中可以快速而又完全地燃烧，因此适合各种焚烧系统。

液态废物通常是被喷入焚烧炉中燃烧的。由于喷射装置的作用，液态废物被分散成极其微小的液珠从而增大了比表面积，促进了废物的完全氧化。喷射口一般都相当的细，容易被液态废物中混有的颗粒物堵塞，所以喷射系统都装有滤网以防止出现此类问题。当液态废物含有较高的热值时，可混合低热值的废物一同燃烧或作为焚烧炉点火的辅助燃料。

含水废物是指含水率较高的废物。由于含水率较高导致这些废物的热值不高，在焚烧时必须将水分蒸发后才可以燃烧。这就造成焚烧产生的大量热能被用来干燥废物，使炉温降低。一些焚烧厂在运行中也利用这一点，通过加入一定量的含水废物来调节过高的炉温，控制系统运行。

固体废物是主要的焚烧对象，它们通常先被粉碎成较小的体积后才被送入焚烧炉焚烧。这是因为较小体积的固体有较大的比表面积，可使废物充分同助燃气接触而充分燃烧。一般在焚烧时会将热值不同的固体废物混合，使总体废物的热值达到系统要求。但是，一般不混合高热值的塑料垃圾，以免对系统状态难于维持，同时对烟气净化系统造成负荷。

(4) 废物中各成分的焚烧。废物的可燃组分包括挥发分和固定炭。挥发分是气态可燃物，在炉温不到 600℃时就挥发出来，然后在焚烧炉中迅速燃烧掉或是被烟气带入二级燃烧室中与烟气充分混合后燃烧掉。固定炭是除去挥发分后留下的固态可燃部分，煤和木炭就是典型的固定炭。

挥发分与空气易互相扩散混合，接触较好，燃烧迅速；而固定炭燃烧是较慢的表面燃烧，它比挥发分要难于氧化。因此，固体废物焚烧中停留时间主要受固定炭含量影响。

惰性物质，即不可燃部分，指从废物原料经过焚烧系统处理最后排出的不发生变化或已经转化为不可燃固体氧化物或盐类的物质。由于废物的物理性质不同，惰性物质可以颗粒的

形式随烟气排出（称飞灰），也可以从焚烧炉底排出（称炉渣），它们统称为灰渣。

由于有些系统可以处理非可燃物，如金属物质；而有些系统只能简单地将这些物质堆积起来，所以惰性物质的量和物理性质对焚烧系统的选择有实质上的影响。同时，灰渣的成分也在很大程度上影响焚烧系统的设计。含有一定量钠、钾、硅的废物当灰渣被加热到高温时会在系统中软化、熔融和烧结。当所选择的系统有熔渣单元时，熔融的灰渣会很容易处理；而当系统没有这些装置时，熔融的灰渣可能导致系统堵塞，甚至最终停炉。

(5) 焚烧炉的建造材料　废物的物理和化学性质对于焚烧炉材料的选择起很重要的作用。合适的材料可以保证焚烧炉能够在许多操作条件下连续地无故障运行。焚烧炉的材料可以是常规的钢材，也可以是特种合金。

(6) 辅助设备　选择合适的辅助设备，可以进一步提高焚烧效率。在设计焚烧炉时这类设备也应该考虑。如进料系统、二燃室、灰渣去除设备、烟气处理设备等。

(7) 焚烧炉选择　每一种焚烧炉都有其适合处理的危险废物。设计焚烧炉时要针对不同的废物选择不同的焚烧炉。表 11-4 为不同焚烧炉对应的不同危险废物。

表 11-4　主要焚烧炉的应用性

废物		液体喷射	回转窑	固定床	流化床
固态	颗粒状的均匀废物		√	√	√
	非均匀的松散废物		√	√	
	低熔点废物	√	√	√	√
	含易熔灰渣有机废物		√	√	√
	未经处理大而松散的废物		√	√	
气态	有机蒸气	√	√	√	√
液态	含水量高的有机废物	√	√	√	√
	有机废液	√	√	√	√
固液混合态	含卤化芳烃废物(最低温度要求为 1200℃)	√	√	√	
	含水有机污泥		√		√

注：√表示可以用于此类物质焚烧。

3. 焚烧效果评价

对于危险废物的焚烧，其目的在于有害组分的彻底破坏。实际上，由于多种操作条件的影响会造成部分危险废物的不完全燃烧，导致有某些有害物质或在焚烧过程中新产生的有害物质随烟气排出，形成二次污染。因此，必须对焚烧系统的焚烧效果进行评价，掌握实际的危险废物焚烧效率，对于不利的焚烧操作条件进行调整。

目前，国际上主要的评价手段一种是对于焚烧系统最终气态排放物，如烟尘、有害气体和有机污染物的监测和控制；另一种是对炉膛排出的残渣中组分的检测。

(1) 最终气态排放物的控制　焚烧系统的最终气态排放物主要来自烟气净化系统。对于这类物质，美国 RCRA 规定：

① 废物中所含的主要有机有毒有害成分的破坏去除率（DRE）要达到 99.99%以上。

$$\mathrm{DRE}(\%)=\frac{W_i-W_o}{W_i}\times 100\% \tag{11-1}$$

式中　W_i——某物质进入焚烧炉的量；

W_o——排放物中此物质的量。

② 排气中粉尘含量不得超过 180mg/m³（以标准状态下，干燥排气为基准，同时排气流量必须调整至 50％过剩空气百分比条件）。

③ 氯化氢去除率达 99％以上或每小时排放量低于 1.8kg，并以数值较好者为基准。

④ 二噁英和呋喃的破坏去除率为 99.9999％以上，同时燃烧效率超过 99.9％。

⑤ 非液体多氯联苯或含多氯联苯的物质焚烧要求是每千克多氯联苯焚烧后的排放量不得超过 0.01g，即 99.9999％的破坏效率；燃烧效率为 99.9％。

(2) 残渣的检测　对于焚烧残渣的检测，主要指标是减量比和热灼减率。

① 减量比（MRC）是衡量焚烧处理废物减量化效果的指标。

$$\mathrm{MRC}=\frac{m_b-m_a}{m_b-m_c}\times 100\% \tag{11-2}$$

式中　m_a——焚烧残渣的质量；

m_b——投加的废物的质量；

m_c——残渣中不可燃物的质量。

② 热灼减率。由于危险废物中固定炭的焚烧时间较长，一般情况下总会有小部分被氧化成某些中间产物而随炉渣排出。通过对焚烧残渣中可燃炭的检测就可以了解焚烧炉对危险废物的实际破坏去除率。如欧盟规定，残渣的总有机碳含量必须小于 3％或小于总废物量的 5％。

热灼减率是指残渣在 600℃ 的高温下经过 3h 的灼烧所减少的质量占总残渣量的百分数。即

$$\text{热灼减率}=\frac{\text{总干残渣的量}-\text{灼烧后的残渣量}}{\text{总干残渣量}}\times 100\%$$

(3) 重金属污染物的监测　在焚烧过程中，废物中含有的重金属成分可能被转化为盐类或其他化合物随炉渣或烟气排出，对环境造成二次污染。同时重金属污染物的监测也是监控烟气净化、控制系统效率的主要方法。1999 年 RCRA 规定了新的重金属排放标准，汞从 6t/a 降至 2.7t/a，铅和镉从 88.5t/a 降至 10t/a。欧盟的规定中汞的排放量为 0.05mg/m³。中国目前规定汞、镉排放限制为 0.1mg/m³，铅排放限制为 1.0mg/m³。

(4) 各种气态排放物的排放标准　表 11-5，表 11-6 分别为中国和美国的危险废物焚烧排放标准。

表 11-5　危险废物焚烧炉大气污染物排放限值

序号	污染物	不同焚烧容量时的最高允许排放浓度限值/(mg/m³)		
		≤300(kg/h)	300～2500(kg/h)	≥2500(kg/h)
1	烟气黑度		林格曼 1 级	
2	烟尘	100	80	65
3	一氧化碳(CO)	100	80	80
4	二氧化硫(SO_2)	400	300	200
5	氟化氢(HF)	9.0	7.0	5.0
6	氯化氢(HCl)	100	70	60
7	氮氧化物(以 NO_2 计)		500	
8	汞及其化合物(以 Hg 计)		0.1	
9	镉及其化合物(以 Cd 计)		0.1	
10	砷，镍及其化合物(以 As+Ni 计)		1.0	
11	铅及其化合物(以 Pb 计)		1.0	
12	铬，锡，锑，铜，锰及其化合物		4.0	
13	二噁英类		0.5TEQng/m³	

表 11-6　美国的焚烧炉标准

污染物	排放标准	
	已经建立的焚烧炉	新建的焚烧炉
二噁英/呋喃	0.2ngTEQ/m³，或 200℃下除尘器入口处为 0.4ngTEQ/m³	0.2ngTEQ/m³
汞	130μg/m³	45μg/m³
颗粒物	34mg/m³	34mg/m³
半挥发金属	240μg/m³	120μg/m³
低挥发金属	97μg/m³	97μg/m³
氯化氢(HCl)	77mg/m³	21mg/m³
碳氢化物	10mg/m³(或一氧化碳 100mg/m³)	10mg/m³(或一氧化碳 100mg/m³)
破坏去除率	基本有机危险组分 99.99%，二噁英类组分 99.9999%	基本有机危险组分 99.99%，二噁英类组分 99.9999%

四、焚烧设备

由于危险废物组分和特性的不同以及分类处理的原则，不同的危险废物必须采用不同的焚烧炉进行处理。典型的焚烧炉有液体喷射焚烧炉、回转窑焚烧炉、固定床焚烧炉和流化床焚烧炉等四类，以及应用共焚烧工艺的水泥窑。

1. 液体喷射焚烧炉

液体喷射焚烧炉是目前被广泛用来处理危险废物的焚烧炉之一。它处理的危险废物为液态或含水率极高的可用泵输送的有机废物。

焚烧炉主体为卧式或立式的由耐热材料构建的炉，见图 11-2。液体喷射焚烧炉包括初级燃烧室、二级燃烧室和雾化喷嘴。高热值废物一般被直接送入或是被雾化喷嘴射入火焰区进行焚烧，含水或低热值的废物则被喷入二级燃烧室焚烧。喷嘴的喷射方向和位置可以根据需要进行改变。由于空气和废液先在燃烧器内形成高速漩涡，然后由切线方向喷出，雾化及湍流程度高，燃烧充分。

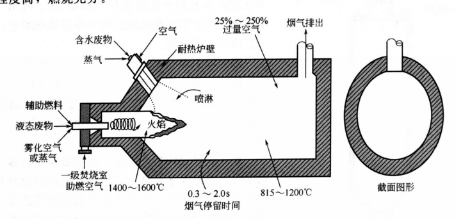


图 11-2　卧式液体喷射焚烧炉

一级燃烧室是用来焚烧热值较高的废物，无须加入辅助燃料。热值在 10.467MJ/kg [2500kcal/kg (4500Btu/lb)] 以上的废物都可以在这里焚烧。二级燃烧室是用来焚烧热值

较低或水分含量高的废物，焚烧时需加入辅助燃料以使炉温达到废物的着火点。通常，焚烧采取两种方式，一种是在 6666Pa（50mmHg）至 19998Pa（150mmHg）的压力和 25%～60%的过剩空气下进行的低密度燃烧；另一种是在 26664Pa（200mmHg）至 66661Pa（500mmHg）的压力和 0～20%的过剩空气下进行的高密度焚烧。两种焚烧的极限温度为 1200～1315℃。

焚烧炉的操作温度范围为 1000～1700℃。烟气停留时间从 1μs 至 2.5s。焚烧所释放的热量为 22.19×10^{13}kJ/h（5.3×10^{13}kcal/h）由于受到雾化喷嘴的限制，此种焚烧炉不适宜处理高黏度的废物。

雾化装置是液体喷射焚烧炉中保证焚烧破坏去除率的重要部件。其主要作用为将液体分散为细小的液滴（直径在 1μm 以下）；以一定的方式使液滴喷入和穿透焚烧区；控制液体喷射的流速。

雾化器主要类型有转杯式机械雾化废液喷嘴、加压机械雾化废液喷嘴、低压空气雾化废液喷嘴、高压空气雾化废液喷嘴。表 11-7 为主要性能指标。

表 11-7 雾化器主要处理能力

雾化器类型	最大动力黏度(SSU)	最大固体颗粒	
		筛目尺寸	浓度/%
转杯式机械雾化废液喷嘴	130～175	35～100	20
加压机械雾化废液喷嘴	150		0
低压空气雾化废液喷嘴(内部混合式)	100		0
低压空气雾化废液喷嘴(外部混合式)	200～1500	200	30
高压空气雾化废液喷嘴	150～5000	100～200	70

注：SSU 为赛氏通用黏度的缩写。

由于燃烧火焰的高温，在焚烧过程中废物中的灰渣会被熔融或形成具有黏性的物质或混合成低共熔点的物质而黏结在炉壁上，对炉壁造成损害，破坏炉壁的耐热材料。所以在焚烧具有此类物质的废物时多采用立式焚烧炉，如图 11-3 所示。其最大的优势在于废物在燃烧过程中不易接触炉壁，残渣可直接从下部排出。

液体废物燃料喷射器
助燃空气
液体焚烧器
含水废物喷射器
灰渣排入处理系统

图 11-3 立式液体喷射焚烧炉示意

液体喷射焚烧炉的优点：焚烧的液态废物范围广；除了空气污染控制系统外不需要其他的灰渣去除系统；具有很高的操作性；对于焚烧的温度敏感性高，调节速度快；炉中没有运动组件；维护成本低。

液体喷射焚烧炉的缺点：废物必须通过雾化器雾化才可焚烧；无法处理大件废物；所用耐热材料要求具有高的耐腐蚀性；固体含量高的废物易使雾化器堵塞；必须配置不同喷雾方式的燃烧器和喷雾器，以处理各种黏度及固体悬浮物含量不同的废液。

适用范围：可以处理黏度在 4500SSU 以下的液态废物，难以处理重金属及水分含量高（60%以上）

的废物、惰性液体和固体悬浮物高的液体。

2. 回转窑焚烧炉

回转窑处理是目前比较成熟的高温处理危险废物的技术。最初，这一技术被用来处理矿渣，20 世纪 50 年代美国道氏化学公司（Dow Chemical Company）将它发展成可用于处理固体废物的技术。如今，回转窑技术已经成为能够处理各种城市固体废物、危险废物的技术。

回转窑（如图 11-4 所示）是一个以 1°～3°的倾角安装的可以旋转的耐热钢筒。转速可调，根据处理废物的不同，转速一般为 0.5～2.0r/min。一般回转窑长 3～9m，直径为 1.5～3.7m，长与直径（L/D）之比为 4∶1。当要处理湿度较大的废物时，可以适当增大 L/D。但不能过大，过大的 L/D 会使废物的停留时间延长，焚烧炉的处理能力减小，同时会占用过多的空间；而过小的 L/D 会导致停留时间缩短，废物来不及完全焚烧，影响废物的破坏去除率。

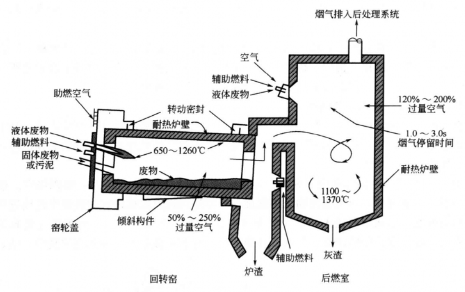


图 11-4　典型的回转窑焚烧炉

回转窑焚烧炉一般由一个一级燃烧室（回转窑）和至少一个二级燃烧室（立式或卧式）组成。固体废物或污泥从回转窑的一端送入，由于筒体的倾斜和转动，废物逐渐向另一端运动。在这个过程中废物经历干燥、分解和燃烧等阶段，最后残渣通过出口被排出。焚烧过程中的气态挥发物随烟气被送入旋风分离器去除固体颗粒后进入二级燃烧室中完全燃烧，尾气则排入后处理系统。液态废物可以直接喷射入二级燃烧室中焚烧，也可以在一级燃烧室中焚烧，用来提高炉温。

回转窑可以处理热值在 2.3～35MJ/kg [555～8333kcal/kg（1000～15000Btu/lb）] 以上的几乎所有废物。固体废物的停留时间为 0.5～2.0h，焚烧温度在 700～1315℃，有时根据废物的性质可以高于 1400℃。最大废物进料量为筒容积的 20%。其产热能力为 15.9×10^{13}kJ/h（3.8×10^{13}kcal/h）。

回转窑根据产生灰渣工艺不同可分为干渣和熔渣两种。熔渣工艺的炉温控制在 1000℃以上，使得包括无机物质在内的所有灰渣都成熔融态，随后被排入灰渣急冷池中凝固。这种

工艺在欧洲得到广泛的运用，且正在被越来越多的地区采用。其优势在于因为全部残渣都呈熔融态，所以增大了焚烧炉对于不同废物的适应性，含有无机钠盐的废物也可以焚烧。但是它对于耐热材料的要求比较高，炉温控制也比较严格。

干渣工艺的炉温是在900℃下，由于温度低，残渣呈固态，焚烧后就被排入渣坑中。美国的不少焚烧炉采用这种工艺。干渣工艺对于温度和耐热材料的要求相对较低，但是它不适合焚烧含有大量无机盐的废物。由于温度低可能造成废物的不完全燃烧，对于烟气处理系统和灰渣处理系统的处理能力和负荷的要求就提高了。

回转窑焚烧炉的优点：可以焚烧大多数的固体和液体废物；由于炉内存在研磨作用，能够粉碎废物，所以它无须进行废物的预处理；助燃空气与废物的混合程度高；能够采用连续的灰渣去除系统和湿法烟气处理系统；可通过调节旋转速度改变废物停留时间；处理某些有毒废物，炉温可提高到1400℃以上。

回转窑焚烧炉的缺点：投资成本高；运转时必须小心，耐火材料维护费用高；球状等物体可能会快速滚出窑外，无法完全焚烧；过剩空气需求高，排出的尾气中粉尘含量高；热效率低。

适应范围：各种溶剂、废油、油/水分离槽的污泥、含杀虫剂的废水和废料、化合物贮槽的底部沉积物、氯化有机物蒸馏后的底部沉积物、一般蒸馏残渣、含多氯联苯的废物、高分子聚合废物及高分子聚合反应后的残渣黏合剂、乳胶及油漆。

3. 空气可控式固定床焚烧炉

空气可控式固定床焚烧炉是采用控制空气焚烧工艺的典型的危险废物焚烧炉。目前所运行的固定床焚烧炉通常具有两个燃烧室，一级燃烧室和二级燃烧室。焚烧的废物已经从医疗废物发展到一般的危险废物。

如图11-5所示，固体和液体废物被传送装置通过可控的炉门送入一级燃烧室。较小的废物一般是间歇进料，而大块废物采用螺旋加料器连续进料或推进式加料器半连续进料。一级燃烧室的空气是从床底送入，空气量为理论空气量的70%～80%。由于氧气量和湍流程度的不足，废物在较低的炉温下分解，其中的气态可燃物被送入二级燃烧室焚烧。随着废物

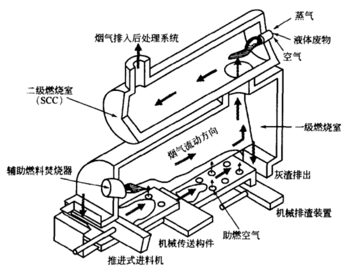


图 11-5 典型的固定床焚烧炉

被不断向前输送，废物中的挥发炭含量逐渐减低，固定炭受热开始焚烧，炉温逐渐升高。当固体废物到达焚烧炉另一端时，其中的挥发炭已经全部挥发出来，固定炭也完全焚烧了，所产生的残渣被排入炉渣池中收集等待处理。所以在一级燃烧室中，从入口起沿着废物输送方向炉温逐渐上升（760～1000℃），由贫氧逐渐转变成富氧。为了保持这样的操作条件，必须不断送入新废物以降低因焚烧而升高的炉温。

由于一级燃烧室中空气量不足，烟气中含有大量可燃碳氢化合物、CO 和 H_2。当烟气被送入二级燃烧室时，在 140%～200%的空气量和 1100℃的温度下迅速焚烧，使烟气中的可燃物完全氧化成水和二氧化碳，并排出炉外。为了能够保持炉温，通常可以焚烧高热值的液态废物。

空气可控式固定床焚烧炉的优点：可以焚烧包装起来的废物；烟气中可氧化成分和颗粒物很少，可以减少烟气去除装置；结构简单，投资费用低。

空气可控式固定床焚烧炉的缺点：间歇操作要求对灰渣进行周期的手动去除；操作成本高；灰渣的质量没有其他系统的好；废物热值低于 519MJ/kg（1410kcal/kg），而含水率高达 60%以上时不易焚烧。

适用范围：能够处理医疗废物、含油脂废物、人体、动物器官等。

4. 流化床焚烧炉

从 1960 年起流化床就用于污泥和工业垃圾的处理，直到近几年才用于危险废物的处理。

典型的流化床焚烧炉如图 11-6 所示，是一个垂直的耐热碳钢圆筒。它主要由集气室、气体分布装置、流化介质、气体焚烧区域等几个重要部分组成。

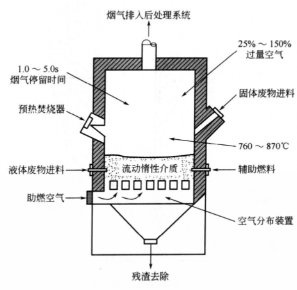


图 11-6　典型的流化床焚烧炉

集气室主要用来为焚烧炉提供助燃空气。助燃空气不但为焚烧炉提供氧气，而且为介质提供热量来焚烧废物。

气体分布装置主要使气体以一定速率在焚烧炉中流动，并保持均匀的供气。还防止介质进入集气室中。

流化介质是流化床不可缺少的组成部分。它的选择是根据不同的废物和操作条件来决定

的。在一些焚烧炉中废物本身就可成为介质，但一般情况下采用在焚烧温度下不会熔融或气化，或者是对某些污染物具有吸收作用的介质，如石英砂、碳酸钙等。同时也要考虑介质的大小尺寸、密度。

气体焚烧区位于流化床的上部。可燃气体在这里同床层的固体物质相分离，并在高温下完全燃烧。烟气则排出炉外。

当废物被送入焚烧炉中时，被由炉下高温空气带动的介质混合。由于介质已经被高温空气加热，挥发出来的气态物质被上升空气带入气体焚烧区燃烧。在介质中的固体废物随介质的运动不断被研磨和碰撞，体积不断减小，最后在很高的湍流状态下完全燃烧。焚烧的炉渣或被排出炉外，或被用来作为介质仍在焚烧炉中使用。焚烧烟气则先进入旋风分离器中与带出的介质或废物颗粒分离，然后被送入烟气净化系统处理，分离出来的颗粒则回到焚烧炉中继续使用。

流化床焚烧炉的直径一般为 1.2～15m，产热量为 (1.256～24.3)×10^7kJ/h[(0.3～5.8)×10^7kcal/h]。操作温度为 760～870℃，最大不可超过 900℃。过剩空气量为 25%～150%。

目前，主要流化床焚烧炉分为气泡沸腾流化床和循环流化床。气泡沸腾流化床一般包括有初级燃烧区域、密相流化床层、二级燃烧区域和流化介质。其结构图如图 11-6 所示。循环流化床，如图 11-7 所示，采用稀相床层；有的循环流化床焚烧炉在旋风分离器后还安装二级燃烧室。

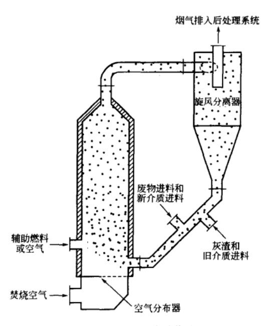


图 11-7　循环流化床焚烧炉

在循环流化床焚烧炉中，废物和流化介质以稀相流化方式一同加入焚烧室中。混有固体颗粒物质（包括介质和废物颗粒）的气体被排出一级燃烧室后就进入旋风分离器。由分离器分离出的介质和较大块的废物被重新送入焚烧炉焚烧。这可以保证废物的充分焚烧和对介质最大程度的回收利用。

与气泡沸腾流化床相比，循环流化床焚烧炉的优点是对进料时废物的尺寸和比率要求不高，床层的运动方式可以有助于气态污染物的焚烧，运动部件少；其缺点是不能焚烧污泥类

废物。

流化床焚烧炉的优点：可以焚烧多种危险废物；湍流程度高，炉温分布均匀；热效率高；较低的气体温度和大的过量空气使 NO_x 量减小；废物的表面增大使焚烧效率加强；对于进料的变化有很好的适应性；设计简单，没有活动部件，容易控制。

流化床焚烧炉的缺点：炉渣很难去除；炉温控制严格；容易产生灰渣烧结；维修和维护困难；废物需要预处理。

适用范围：可以处理含有毒有害物质的污泥、泥浆、废液、碱性废油及污染的土壤。

5. 共焚烧工艺——水泥窑焚烧炉

共焚烧是指在工业焚烧过程中加入高热值危险废物一起焚烧，用来补充提供焚烧系统额外的能量或直接作为燃料。此工艺不需要专门的焚烧炉，任何工业生产使用的焚烧炉都可以被用来焚烧危险废物。目前采用共焚烧工艺的焚烧炉主要有工业锅炉、水泥窑。共焚烧工艺的优点是可以利用废物含有的高热量节省燃料，并且烟气排放量不会增加；缺点是所焚烧的危险废物种类有限。

水泥窑焚烧炉是典型的采用共焚烧工艺处理危险废物的技术。它利用现有的水泥窑焚烧有毒有机化合物，如 PCBs，使废物转化为无毒稳定的物质。实践证明，水泥窑能完全破坏含 10000mg/kg PCBs 的废物而且没有任何的环境污染产生。

水泥窑生产其实就是利用回转窑生产水泥的过程，在这个过程中要在很高的温度下将原料（石灰石、石英、氧化铝、铁等）混合并烧制成水泥熟料。水泥窑需要很高温度（600～1480℃），所以利用焚烧高热值的危险废物不但可以提供能量而且在如此高的温度下危险废物能够被彻底破坏。同时，危险废物在水泥窑中焚烧所产生的灰渣与水泥原料一起，经过高温下的物理化学反应形成了水泥的中间产品-水泥熟料。

水泥窑能够焚烧热值为 23.26MJ/kg [5555kcal/kg（10000Btu/lb）] 以上的危险废物。

6. 焚烧新技术——等离子体焚烧炉

等离子体焚烧炉主要用来焚烧有毒有害含量较高的危险废物，特别是对于含氯的化合物等难于焚烧的废物。等离子体焚烧技术主要用高压电弧使分子成为等离子体，利用等离子体的化学活性和高温来破坏危险废物的结构，消除其有毒有害的特性。

等离子体焚烧炉主要采用一对共线电极在一定区域产生稳定的电弧区，当干净的空气或氧气通过此区域时电弧的热能被气体分子吸收，气体分子被激化。在这一过程中，分子被原子化，并失去电子形成等离子体气体。当废物处于这种气体中时，巨大的等离子体能量会使所有废物自燃。焚烧产生的烟气被送入后燃烧室中完全燃烧，炉渣则因为高温而熔融，冷却后会成为玻璃体。

焚烧炉的操作温度可达 2760℃以上，气体停留时间为 1s 左右。焚烧炉特别适合有机危险废物的焚烧，对于含氯有机物如 PCBs 等的破坏去除率达到 99.999%以上。

等离子体焚烧炉的优点：在操作温度内，许多的分子被高度分离；高温和存在的游离电子极大提高了反应速率和能力；废物的破坏去除率较高；系统可以单独运行，也可以与其他装置联合运行。

等离子体焚烧炉的缺点：高温使得对于耐热材料的性能要求提高；耗能较大，操作复杂，需要专业人员操作。

在美国进行的测试已表明，在烟道气中有害成分的浓度只有常规焚烧炉的千分之一。等离子体焚烧的一个很有发展前途的领域是石棉废物。石棉耐常规焚烧，美国正在调研使用等

离子体电弧炉使石棉玻璃化，生成一种能被送去作废渣填埋或再循环的安全玻璃残渣。在西班牙已建了试验性的等离子体工厂来处理各种有毒有害废物，包括变电站变压器使用的液体、石棉和像核电站的离子交换树脂这类低放射性废物。在德国，军方采用这种技术来处理受化学物质（如砷的化合物）污染的土壤。1993 年澳大利亚建立了一个 150kW 的处理厂，该处理厂采用等离子体焚烧技术处理含氯有机废物。

五、烟气处理技术

当烟气由二级燃烧室中排出，温度可以超过 980℃甚至可达 1400℃，这些烟气中包含有颗粒物和一些酸性气体如 HCl、Cl_2、SO_2，有时还含有 P_2O_5。对于烟气的处理，不但要去除含有的污染物，而且还要回收其具有的热量。

烟气的处理技术包括热量回收和烟气冷却、污染物控制。

1. 热量回收和烟气冷却

（1）热量回收　热量回收是利用余热锅炉或热交换器来产生蒸汽或热水，或是预热助燃空气、加热经过湿式除尘器的烟气来除去水蒸气。余热锅炉通常被用在城市垃圾焚烧中，它可以产生大量的热能可供利用；而在危险废物焚烧中却因为产热量不稳定而很少采用。

在危险废物的焚烧中用来回收热量主要使用热交换器。热交换器可以处理高温、高含量颗粒和酸性物质的烟气。烟气中的颗粒物质通常是熔融态或蒸发态的，当遇到较冷的热交换管时会冷凝并沉积在管壁上影响交换效率。通过安装清除部件，可减少沉积问题的产生。由于温度降低，烟气中的酸性气体可能冷凝成液态，如 HCl。这些液体能够腐蚀管壁，而对交换效率造成影响。为此，有些热交换器采用了耐腐蚀性高的新材料制作，如聚四氟乙烯等薄膜，这种耐高温的材料可有效保护交换器的换热管不受酸液的腐蚀，可以较久维持热交换效率。

热量回收主要出于经济的考虑。当所在地区的燃料费用昂贵时，热量的回收就可以节省费用，并降低烟气处理的费用。在欧洲，这样的方法得到了较广泛的采用；而在美国，回收焚烧危险废物的热量因为很低，无法满足需求，加上昂贵的回收装置，所以热量回收只是在某些地区采用。

（2）烟气冷却　烟气冷却是在烟气中直接喷射空气或水，而快速冷却烟气。一般采用顺流喷射，也有采用逆流的，这取决于所处理的烟气性质。由于水的比热容高，采用水冷却的方法效率较高。这种方法可以处理任何温度的烟气并有效降低烟气体积。

烟气冷却主要的问题是水的分布和气水的混合。通常采用多个双流雾化喷嘴来使水能够均匀分布于冷却室。喷嘴的数量和位置主要取决于冷却室的大小和烟气流量，一般烟气量越大处理的效果就越差。烟气冷却可以将高热烟气冷却至 260～371℃，甚至直接冷却到 82℃。

采用烟气冷却，可以迅速降低烟气的温度，防止二噁英的再生；还可以吸收部分酸性物质，防止后续处理装置被腐蚀。然而，处理后废液的处理会增加运行费用。

2. 几种危险污染物的控制

（1）二噁英产生和防治　1983 年美国的《资源保护与回收法》（RCRA）中就已提出二噁英是剧毒的有害废物，只能在正式批准的装置中进行焚烧，而且这种装置必须获得许可，证明对有害有机废物的 DRE 达到 99.99%。近年来，美联邦政府开发了处理焚烧二噁英的装置，即流动焚烧系统。整个系统由焚烧炉、燃烧气连续测定仪和气体净化器三部分组成，将含二噁英的固体或液体废物置于一级燃烧室内焚烧，产生的烟气进入二级燃烧室，借辅助燃料燃烧，温度升至 1200℃，经冷却后进入高效气体净化器，除去颗粒物及酸性气体。该

系统对固体及液体中的二噁英的破坏率达 99.9999%，四氯化碳的分解率为 99.9999%，多氯联苯的分解率为 99.99999%，对含 2,3,7,8-TCDD 的土壤经处理后，残渣中 2,3,7,8-TCDD 的含量小于检出极限 0.11μg/L。排放气体中 2,3,7,8-TCDD 的含量小于检出极限 0.55ng/m^3。

控制和防治二噁英的方法是通过对焚烧过程中焚烧条件的控制，尽可能使二噁英破坏和无法再产生。主要有控制 CO 的排出浓度<70mg/m^3；焚烧区温度>850℃，烟气停留时间>2s，O_2 浓度>6%，注意“三 T”控制；避免和缩短烟气处理过程中 300～500℃的区域；采用布袋式除尘器，控制入口温度<200℃；采用活性炭吸附等。

(2) 颗粒物的控制　颗粒物一般采用各种除尘器除去。除尘器的类型包括旋风除尘器、洗涤式湿式除尘器、静电除尘器和布袋除尘器等。目前，焚烧厂主要采用静电除尘和布袋除尘的方式捕集颗粒物。

静电除尘器对烟气温度和湿度的变化、颗粒物的性质和电阻的变化较敏感，对 0.1～10μm 粒径范围内的颗粒物去除效果最高。国外的工程实践表明，静电除尘器可以使颗粒浓度控制在 45mg/m^3（标准状态）。静电除尘器通常在 200℃左右运行（最高一般不超过 370℃），温度过高会使冷凝下来的痕量金属和有机物减少，增加二噁英的产生量，但温度过低又会因设备腐蚀损坏而过早报废。

布袋除尘器利用多种机理（直接阻截、惯性碰撞、扩散、静电力、分子间力和重力等）去除颗粒物，其去除效率与烟气流速、温度、含水率、颗粒物的粒径范围和性质等有关。布袋除尘器对颗粒物负荷和烟气流速的变化适应性较强，去除效率一般优于静电除尘器。且有助于活性炭的利用。

(3) 酸性气态污染物的净化技术　酸性气态污染物的净化包括 HCl、HF 和 SO_2 的去除。

HCl、HF 和 SO_2 的去除机理主要是酸碱中和反应。碱性吸收剂如 NaOH、$Ca(OH)_2$ 等以液态（湿法）、液/固态（半干法）或固态（干法）的形式与 HCl、HF 和 SO_2 发生化学反应。

① 湿式洗涤塔。湿法工艺是利用液态化学剂与烟气中酸性组分的中和反应，达到烟气净化的目的，常用的液体主要有水（可去除 HCl、HF 等）、石灰浆（去除 HCl、SO_2）和 $Na(OH)_2$ 溶液（SO_2 去除效率高，但 HCl 的去除率较低）。湿式洗涤塔通常置于除尘设备后，洗涤器包括喷射塔、文丘里洗涤器、填料塔等。单独的洗涤器通常不能满足现代烟气净化系统的需要，所以经常几种工艺复合使用，如双湿式除尘系统即由低 pH 湿式系统（去除 HCl、HF 和 Hg 等）和中性湿式系统（去除 SO_2）组成。

湿法工艺所耗的化学药剂量与化学计量学相近，因此可减少飞灰产生量，对酸性气体的去除效果较好，但对细颗粒的去除效果差。会产生大量的废水/废液，需进一步处理。

② 干法吸收塔。多采用氧化钙为吸收剂，以干粉方式通过专门的喷射装置喷入吸收塔（位于除尘设备前）。由于干法烟气净化系统药剂使用量大，所以产生的飞灰量也大。

③ 半干法吸收塔。半干法吸收塔多采用 CaO 作为吸收剂原料，将其制备成 $Ca(OH)_2$ 溶液。通常将吸收塔置于除尘设备之前。喷入的石灰浆与高温烟气接触，一方面烟气中 HCl、SO_2 和 HF 等酸性气体与 $Ca(OH)_2$ 反应生成固态盐类，少量落到反应塔底部，另一方面，高温烟气使 $Ca(OH)_2$ 溶液的水分蒸发，从而降低烟气温度并夹带大部分盐类和未反应完全的吸收剂进入除尘器。

对于 NO_x 而言，由于 NO（NO 含量占 NO_x 的 95%或更多）的惰性特性，不易发生化

学反应和难溶于水，因此常规的化学吸收法很难有效去除。NO_x 去除方法有选择性非催化还原法（SNCR）、选择性催化还原法（SCR）、氧化吸收法（以 $NaClO_2$ 为氧化剂）、吸收还原法（以 Fe^{2+} 为还原剂）等，其中 SNCR 在焚烧烟气净化中应用最多。

（4）重金属污染物的控制和净化技术　经过焚烧处理后，废物中的重金属一部分通过挥发进入烟气，相当部分的重金属仍残留在焚烧炉渣中。危险废物焚烧中重金属的污染控制主要通过源控制、烟气净化处理以减少重金属的排放、焚烧灰渣稳定化处理以降低焚烧产物中重金属的浸出迁移性来实现。

① 源控制。完善废物分类收集，提高废电池和荧光灯等高重金属含量废物的回收率；提倡生产和使用各种重金属含量极低或不含重金属的绿色环保产品，如无汞电池、无镉电池等，降低焚烧厂废物的重金属含量。

② 操作控制。通过控制焚烧废物量与一次和二次空气量的比例，调节焚烧温度和充分燃烧程度，调整重金属在焚烧物中的形态和分配，使饱和温度低的重金属元素形成饱和温度高且较易凝结的氧化物或配合物，被除尘设备捕集；或以不易浸出的形态（如残渣态、铁锰氧化态等）存在于焚烧灰渣中。

③ 烟气净化控制。采用有效的烟气净化系统，如喷入活性炭等吸附剂，提高重金属去除效率，降低烟气中的重金属浓度，使烟气达到排放标准。

④ 产物控制。采用固化、药剂稳定或熔融等方法处理灰渣，使灰渣中的重金属稳定化、无害化。

第二节　湿式（空气）氧化技术

湿式（空气）氧化一般称湿式氧化，是 1954 年由美国的 Zimmermann 提出的无火焰的湿式焚烧技术。不同于其他的热处理技术，湿式氧化是在液态介质中加入空气或氧气，在 170～340℃的温度和 7～15MPa 的压力下使危险废物氧化成 CO_2 和水。因为水是最常用的液态介质，所以这项技术被称为湿式氧化。

湿式氧化过程主要包括三个基本反应步骤：水解、传质、氧化。表 11-8 列出了这三者的作用机理和主要的影响因素。在这三个基本反应作用下，污染物的湿式氧化过程可以用下列式子表示：

$$\text{碳氢化合物}+\text{氧气}\longrightarrow\text{醇}$$

$$\text{醇}+\text{氧气}\longrightarrow\text{醛}$$

$$\text{醛}+\text{氧气}\longrightarrow\text{酸}$$

$$\text{酸}+\text{氧气}\longrightarrow\text{二氧化碳}+\text{水}$$

这些在水中进行的反应可以氧化许多污染物，但是不能氧化苯的酸化物。

表 11-8　湿式氧化作用机理和影响因素

机　　理	主 要 作 用	主要影响因素
水解	溶解固体物质 分解长链的碳氢化合物	pH 值，温度
传质	溶解、吸收氧气	压力，气液相界面
氧化	氧化有机物	温度，催化剂，氧的活性

如图 11-8 所示，空气经过压缩机与废液混合进入热交换器，与已被湿式氧化的液体进行热交换，使进入反应器的气水混合液预热至接近反应温度（150～200℃）。在反应器中，热液的氧化环境使废液被氧化，反应产生的热量使反应器的温度上升。反应器温度越高，相同停留时间内污染物的破坏率越高。反应器温度不能超过 370℃，反应压力不能小于 5～12MPa，否则水会气化成蒸汽使反应丧失反应介质。当要求温度和压力低时就必须加入催化剂以加快反应的进行。湿式氧化的产物如硫的化合物、含氯碳氢化合物、重金属的氧化产物硫酸盐、氯化氢和金属盐，都会进入液相中。

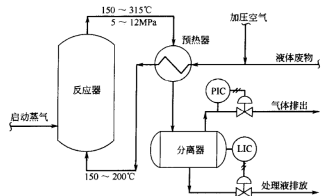


图 11-8　湿式氧化过程示意

湿式氧化的优点在于处理的范围广，80%的废物都可以用此法完全氧化；无须对废物脱水处理；温度低，氧化速率快；二次污染小，处理效果好；适合较难降解、高浓度的危险废物；可以回收热量；操作简单。

其缺点是只能处理含固体颗粒少的废液；无法应用于固体废物、无机物质的处理；对于压力控制有较高的要求；无法处理如 PCBs 等的废物。

湿式氧化主要适用于有机物、杀虫剂、酚、有机硫、氰化物含量小于 5%的废水。表 11-9 为美国 EPA 列出的适合湿式氧化的部分危险废物。

表 11-9　部分 EPA 适合湿式氧化的危险废物名录

危险废物编号	危险废物名称	危险废物编号	危险废物名称
F004,F005	非卤化废溶剂和底泥	P029,P030	铜的氰化物
F006	电镀污泥	P048	2,4-二硝基苯酚
F016	炼焦炉、高炉气体洗涤器污泥	P052～P054	丙腈、1,2-乙二胺、环乙亚胺
K009～K015	乙醛和丙烯腈生产中的底部沉积物、侧馏分物	P063,P064	氢氰酸、异氰酸
		P077	对硝基苯胺
K017～K020	环氧氯丙烷、氯乙烷、二氯乙烷、氯乙烯生产中的重产物和底部沉积物	P081	硝化甘油
		P090	五氯苯酚
K026	甲基乙基吡啶生产中尾气解吸物	P98,P106	氰化钾、氰化钠
K027	二异氰酸甲苯酯生产中的残余物	U130	六氯环戊二烯
K029,K030	三氯乙烷和全氯代乙烷生产中的沉积物、底物和汽提废物	U135	硫化氢
		U152,U153	甲基丙烯腈、甲硫醇
K058,K059	皮革生产中的污泥	U159	甲乙酮
P024	对氯苯胺		

第三节　超临界水氧化技术

超临界水氧化技术是一种高温高压的处理技术，是20世纪80年代中期由美国的Modell首创的新型氧化技术。

当液体的温度和压力超过一定点时，其气液界面会消失，多相的流体就成为单相的流体，这种流体称为超临界流体。超临界流体是一种具有接近气体扩散能的高流动性流体，在临界点附近，它具有很高的溶解能力和扩散传质特性。

超临界水是温度、压力在临界点［374℃，223×10^5Pa（221atm）］以上的高温高压流体，超临界水可以同气体（N_2、O_2或空气）以及有机物以任意比例互溶；而无机物在此环境具有很低的溶解度。利用这一原理，使有机物和氧化剂在超临界水介质中发生快速氧化，从而有效去除有机污染废物。图11-9为超临界水氧化技术的示意图。

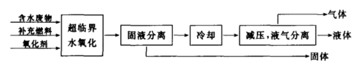


图 11-9　超临界水氧化过程示意

图11-10是超临界水氧化技术采用的地下式反应器。地下式超临界水氧化反应器设计的基本原理是基于地质环境中存在自然的高温高压热液环境。为了使液态废物在反应区能够达到超临界状态，反应器必须深达3700m，以使反应区的压力达到223×10^5Pa（221atm）。反应器的进入管和排出管为方向相反的垂直同心圆管。

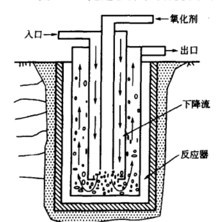


图 11-10　地下式超临界水反应器

通常，将废物同水混合成料浆，灌入反应器。当液体到达反应区域后在高温高压下水成为超临界状态，废物迅速溶解在流体中被氧化剂氧化。本反应为放热反应，所放出的能量可以加热反应液体以维持反应的条件。

超临界水氧化技术对于量大、浓度低（1～10000mg/L COD）的液体废物以及具有高热量的废物特别适用。高热值的非危险废物可以同低热值的危险废物混合处理。排放物主要为NO_x和CO_2气态物质、不溶性无机物和仅含有可溶性无机酸及盐的液体。破坏去除率一般可以超过99.9%。见表11-10。

表 11-10　超临界水氧化的性能

污染物	反应温度/℃	压力/atm	停留时间/min	氧化剂	破坏率/%
1,1,1-三氯乙烷	495		4	O_2	99.99
1,2-二氯乙烯	495		4	O_2	99.99
2,4-二氯苯酚	500		1	H_2O_2	>99.995
2,4-二甲酚	580	443	10	$H_2O_2+O_2$	>99
2,4-二硝基甲苯	528	287	3	O_2	>99

续表

污染物	反应温度/℃	压力/atm	停留时间/min	氧化剂	破坏率/%
硝基苯酚	530		15	$H_2O_2+O_2$	>99
乙酸	450		5	H_2O_2	92.0
高氯酸铵	500	374	0.2		99.85
联二苯	450		7	O_2	99.97
环己烷	445		7	O_2	99.97
DDT	505		4	O_2	99.997
甲乙酮	505		4	O_2	99.993
硝基甲烷	580	374	0.2		>99
一氯甲苯	495		4	O_2	99.99
邻二甲苯	495		4	O_2	99.93
PCB 1254	510		4	O_2	99.99
苯酚	535	416	1	O_2	>99

注：1. 无氧化剂名称项，表示污染物即为氧化剂。
2. 1atm=101325Pa。

超临界水氧化的优势在于：可以处理其他热处理技术难于处理的废物；氧化反应迅速；有机物氧化完全；可有效去除无机物；没有废气排放。它同其他热处理技术的比较见表 11-11。

表 11-11 三种热处理技术的比较

处理方法	温度/℃	压力/MPa	停留时间/min	破坏去除率/%	适用范围	排出物	后续处理
焚烧	1000～1500	常压	>30	99.99	广	含有多种污染物	需要
湿式氧化	150～350	2～15	15～120	75～90	仅限于液态废物	有毒、有色	需要
超临界水氧化	400～600	30～40	1～5	99.99	广	无毒、无色	不需要

第十二章　危险废物的稳定化与固化

随着危险废物污染环境的问题日益严重，安全填埋成为危险废物处置的主要选择方案。为防止危险废物填埋处置对环境造成污染，许多国家制定相应的标准要求危险废物在填埋处置之前必须经过保护性预处理，并且严格规定了填埋物的入场条件。为达到这些要求，稳定化/固化技术作为危险废物最终处置的预处理技术得到了广泛应用。

第一节　概　　述

危险废物稳定化/固化处理（stabilization/solidification，简称 S/S）的目的是使危险废物中的所有污染组分呈现化学惰性或被物理包容起来，以便运输、贮存、利用和处置。稳定化过程是一种将污染物部分或全部束缚固定于支持基质上的过程。固化过程是一种利用添加剂改变废物的工程特性（例如渗透性、可压缩性和强度等）的过程。固化可以看作是一种特定的稳定化过程，可以理解为稳定化的一部分，但在概念上它们又有所区别。无论是稳定化还是固化，其目的都是减小废物的毒性和可迁移性，同时改善被处理对象的工程性质。

一、稳定化与固化的定义

1. 稳定化

稳定化是指通过加入不同的添加剂，以化学或物理的方式减少有害组分的毒性、溶解迁移性。最常用的稳定化方法是通过降低有害物质的溶解性，减少由于渗滤对环境所造成的影响。例如硫化物、氢氧化物用作常用的添加剂，广泛应用于危险废物的稳定化过程，使具有高溶解性的重金属盐和氧化物（例如 $CdCl_2$ 和 $HgSO_4$）转化成相对不溶的组分［例如 $Cd(OH)_2$ 和 HgS］。

稳定化作用的意义在于将危险废物转变为物理和化学性质上更加稳定的物质。通过这一过程，很大程度上降低有害物质的挥发性、溶解度和反应活性。

2. 固化

固化是指利用固化材料将危险废物从污泥、流体、或者颗粒物形态转化成满足一定工程特性的固态物质，经过固化处理后的物理形态可以不需要容器仍保持原有的外形。固化的主要目的是使废物的媒介易于运输和贮存，同时通过减少废物与环境接触的比表面积来降低有毒有害组分渗漏的可能性；通过固化减少在处理、贮存、运输和处置过程中废物颗粒扩散产生的危害，有利于操作工人和环境的安全。

总的来说，稳定化固化（S/S）至少包括了稳定化或固化的一种作用方式。例如，利用聚合体包裹废物，许多学者认为是固化方法，而非稳定化的方法，但通常也将其归为 S/S 的方法。

二、稳定化与固化处理的基本要求

稳定化与固化处理的基本要求是：

① 危险废物经固化处理后所形成的固化体应具有良好的抗渗透性、抗浸出性、抗干湿性、抗冻融性以及足够的机械强度等。固化体最好能作为资源加以循环利用，如作建筑材料和路基材料等。

② 固化过程中材料和能量消耗要低，体积增容比（即所形成的固化体体积与被固化废物的体积之比）要低。

③ 固化工艺过程简单、便于操作，应有有效措施减少有害物质的逸出，处理费用低。

④ 固化剂来源丰富、价廉易得。

以上要求大多是原则性的，实际上没有一种稳定化/固化方法和产品可以完全满足这些要求，但若综合比较效果尚优，在实际中就可得到应用和发展。

三、稳定化与固化的分类

按介质来分，稳定化固化（S/S）通常分为有机和无机二类。实际上有些方法是无机和有机工艺的结合。无机稳定化固化方式有波特兰水泥基、天然/人工火山灰水泥基、石灰固化、陶瓷固化、低温磷酸盐陶瓷固化以及熔融固化技术等。有机固化法稳定化方式有热固性包容和热塑性物质固化两种方法。

如今，新兴的稳定化/固化技术还有改性黏土、改性石灰、硫化水泥、热烧结、药剂稳定化处理技术等。实际上，这些新兴的技术中往往也兼含了无机和有机两种工艺。

四、稳定化与固化的机理

危险废物在固化体中的固化稳定化作用机制可以概括为宏观包容、微包容、吸收作用、吸附作用、沉淀和解毒作用等。

1. 宏观包容

宏观包容是指危险废物中的有害组分被物理包容在固化体的基质中，或者说这些有害组分被包容在固化体中的一些不连续孔隙里。如果固化体的物理结构被破坏（如多次的干/湿交替、结冻/解冻过程、引入渗透性的液体或受到外界的压力等），那些被包容的组分就可能会重新释放到环境中。

废物颗粒越小，宏观包容的效果就越好，但磨细需要更多的能量，加大了处置成本。

2. 微包容

微包容是指危险废物组分在微观级层次上被稳定束缚在固化基质的晶体结构中。因此，稳定化后的固体被分解到相对较小尺寸时，大多数危险废物仍然能够被物理包容。然而，和宏观包容一样，因为危险废物没有发生化学变化或形成化学键，随着颗粒尺寸的减少或表面积的增加，稳定化后的固体中的危险成分重新释放到环境中的概率仍会增加。

3. 吸收作用

吸收作用是指废物组分被吸附剂吸收的过程，就像海绵吸水一样。在稳定化的过程中，吸收作用要求添加吸收剂以吸收废物中的液体。目的是为了除去废物中游离的液体从而改善固化稳定化过程后废物的工程性能。

吸收剂对于液体的吸收作用是可逆的。当受到外界压力，比如上层废物对下层废物的压力，液体就会从废物中释放出来。常用的吸收剂有土壤、飞灰、水泥窑灰、石灰窑灰、黏土物质（主要是膨润土、高岭土）、蛭石和沸石、锯末、干草和稻草。

4. 吸附作用

稳定化固化过程中除了以上介绍的物理包容作用外，还可能发生电化学反应。吸附是指污染物组分通过电化学作用黏结于基体中的稳定剂中。这种黏合力通常是范德华力或氢键

力。通过化学吸附到基体后的污染物渗析到环境的概率远低于没有吸附作用的固化基质。不像微包容和宏观包容，简单的破坏颗粒的外形就会增加渗析概率，吸附作用要达到解吸作用需要额外的物理化学作用。因此，吸附作用可以使稳定化更持久。

有机改性黏土对有机污染物的吸附交换是吸附稳定化作用的一个例子。有机改性黏土的形成是黏土层间结构中的无机阳离子与掺入黏土中的长链有机阳离子发生离子交换的结果。改性后的黏土对有机分子有亲和性和选择性交换能力。如果没有经过改性，自然的黏土是抗有机亲和性的，有机废物如果要释放到环境中就要克服这种吸附力。对于一些金属污染物来说，因为沉淀作用的影响，吸附作用对 pH 值的要求很严格。

5. 沉淀作用

一些稳定化的过程，通过添加剂与有害组分的化学反应，使易于溶解和浸出的有害组分形成低溶解度的稳定沉淀产物。沉淀产物包括氢氧化物、硫化物、硅酸盐和磷酸盐等。沉淀作用通常用于无机废物的稳定。

例如金属碳酸盐通常比其氢氧化物的溶解度小。pH 值高的条件下，金属氢氧化物转化成碳酸盐，反应式如下：

$$Me(OH)_2 + H_2CO_3 \longrightarrow MeCO_3(s) + 2H_2O$$

以金属碳酸盐形式存在的固化体的耐久性主要取决于 pH 值。金属碳酸盐在高 pH 值的情况下基本都很稳定，但在酸性条件下，金属碳酸盐的溶解度将增加，从而将增加因水中溶解而释放到环境中的风险。因此，稳定化效果的评价必须考虑当前和未来的环境条件。

常用的沉淀技术包括氢氧化物沉淀、硫化物沉淀、硅酸盐沉淀、共沉淀、无机配合物沉淀和有机配合物沉淀。这些内容将在后面药剂稳定化技术部分详细介绍。

6. 解毒作用

解毒作用是指在稳定化的过程中，将一些高毒性的化学组分通过化学作用转变为另一种低毒性或无毒的组分，从而减少或消除危险废物的毒性。

例如，在水泥基固化过程中添加一些还原剂将六价铬转化成三价铬。因为三价铬比六价铬有更低的溶解度和更小的毒性。利用降低铬的价位来减少它的毒性的方法在其他固化材料体系中也得到了广泛的应用，如硫化铁或硫化铁与硫化钠的组合都可以降低铬的价位。

五、稳定化与固化技术的主要应用

目前，稳定化与固化技术在国内外已广泛应用于土地填埋处置、土地修复和工业废物的固化等领域。

1. 土地填埋处置

土地填埋处置液体废物会增加污染物向地下渗透的可能性，液态废物必须在填埋前进行稳定化。为了有效地稳定液态废物，稳定化的添加剂不能是锯末等吸收剂。因为液体虽然被吸收剂吸收，但在以后的填埋过程中如果有外加的压力时，液体污染物又易释放出来。因此，这种液体需要经过稳定化添加剂的化学和物理作用而非吸收作用得以稳定，以使得它们不会因为受到压力而被挤压出，或者由于意外的渗透而产生大量的渗滤液。

2. 土地修复

修复被有机废物、非有机废物污染的土壤，可以通过稳定化技术来实现。稳定化技术对于受污染的土地来讲主要有三种作用：①改善废物的工程特性和物理特性；②通过降低污染物可迁移的表面积和限制污染物的溶解度来降低污染物的迁移率；③降低污染物的毒性。

在美国，土地修复稳定化技术是作为危险废物管理的一种方法来实施的。相对于使用挖

掘转移后用于填埋或焚烧，被污染土壤修复特别适合污染轻微但是面积较大的土地。这是因为在挖掘和焚烧过程挥发性有机污染物会造成对空气的污染，同时大量的运输会增加交通事故的概率。

3. 固化工业废物

作为过去废物管理实践所留下来的后遗症，在坑、池塘以及咸水湖中经常发现大量的有机和无机的工业废物。尽管有多数废物是非危险废物，不会对公众的健康和环境造成危害，但这些物质在结构上不稳定，不符合审美标准，并且污染物的存在状况使得这些地点不能作为其他的用途。因此可以采用固化技术通过改善废物的物理性能，如强度和压缩性等来改善工程性能，同时降低污染物在环境中的迁移性。固化的首要目的是保证固化的污染物质在结构上的完整性。固化的效果通常是通过测试固化体的强度来评估的。

例如，使用水泥窑灰中和和稳定化含油污泥或者通过稳定化来对电镀设备底下的土壤修复，处理后废物在浸出实验中铬浓度低于国家环境安全标准，这些都可以说明稳定化在处理工业废物中的重要作用。

第二节　稳定化与固化工艺

稳定化/固化技术从 20 世纪 50 年代放射性废物的固化处置开始，至今已有近 60 年的历史，稳定化/固化技术日趋成熟。从单一的纯水泥无机固化向火山灰反应基固化材料、水泥-水玻璃、石灰、石膏自胶结等无机复合胶凝固化材料方向发展；同时，以热塑性和热固性为特征的有机固化材料和药剂稳定化处理技术亦已成为危险废物稳定固化的一个重要分支。

本节的介绍主要分为无机固化、有机固化和药剂稳定化三大部分，其中无机固化包括无机胶凝材料固化、玻璃化、高温和低温陶瓷固化等；有机固化主要包括热固性有机聚合和热塑性固化；药剂稳定化处理技术包括 pH 控制技术、氧化还原电势控制技术、沉淀技术等。

一、无机材料稳定化/固化工艺

（一）无机胶凝材料固化

1. 水泥固化

水泥是最常用的无机固化基质，它是一种常用的无机胶凝材料，经过水化反应可以生成坚硬的水泥固化体。水泥固化技术是处理危险废物最常用的固化技术。

（1）水泥固化的基本理论　水泥的品种很多，如硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣水泥、粉煤灰水泥、矾土水泥、沸石水泥等都可以作为废物固化处理的基材，最常用的是硅酸盐水泥（也称波特兰水泥）。水泥水化在低温下反应，不会产生挥发性气体，能够将含水废物束缚于结晶结构中，而且价格低廉，是很多废物的理想固化剂。

硅酸盐水泥是由石灰石（$CaCO_3$）、黏土和铁质原料制备的水泥生料在窑体中以 1400℃到 1500℃温度煅烧，生成硅酸盐水泥熟料。将硅酸盐水泥熟料和石膏共同磨细就可得到硅酸盐水泥。水泥的主要矿物有硅酸三钙（$3CaO \cdot SiO_2$）、硅酸二钙（$2CaO \cdot SiO_2$）、铝酸三钙（$3CaO \cdot Al_2O_3$）和铝酸四钙（$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$）等。这些水泥矿物遇水会发生如下水泥水化反应。

① 硅酸三钙的水化反应：

$$3CaO \cdot SiO_2 + xH_2O \longrightarrow yCaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O + 2Ca(OH)_2$$

② 硅酸二钙的水化反应：

$$2CaO \cdot SiO_2 + xH_2O \longrightarrow yCaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O + Ca(OH)_2$$

③ 铝酸三钙的水合反应：

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + xH_2O \longrightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$$

如果有氢氧化钙［$Ca(OH)_2$］存在，则变为：

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + xH_2O + Ca(OH)_2 \longrightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mH_2O$$

如有氢氧化钙［$Ca(OH)_2$］和石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）共同作用时，则变为：

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + Ca(OH)_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$$

根据上述反应，硅酸盐水泥的水化产物主要是水化硅酸钙凝胶（$yCaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$，简称CSH）、水化钙矾石（$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$，简称AFt）等。CSH、AFt类水化产物赋予了水泥固化材料有高的早期强度和持续的后期强度增长。

(2) 水泥固化体对重金属的束缚机制

水泥基稳定化适合于无机废物，特别是含重金属废物的固化。传统水泥固化材料对重金属类危险废物的稳定化固化机制主要有以下几点。

① 物理包容。在高碱性的水泥水化的环境中，一些低价重金属形成重金属类的氢氧化物沉积在水泥基质的微观和宏观孔隙中被物理包容。

② 晶格离子交换束缚。水泥水化过程将形成大量的水化硅酸钙凝胶和少量的钙矾石等水化产物，这些CSH、AFt类水化产物不仅赋予了水泥固化材料有高的强度，而且重金属离子如Zn^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}等在CSH的形成过程中与Ca^{2+}竞争进入CSH的晶格，重金属阴离子团如CrO_4^{2-}、AsO_4^{2-}、SeO_4^{2-}等能与AFt结构中的SO_4^{2-}进行离子团交换，而束缚在AFt的晶格中。

③ 物理和化学吸附。从微观层次研究，CSH类水化产物属纳米层间晶体结构，比表面积达44～49m^2/g，巨大的比表面对重金属离子同样有强的物理与化学吸附作用。

(3) 水泥固化法的优缺点　水泥固化技术有若干优点。首先，水泥基材料长期使用于建筑业，无论是它的操作、混合、凝固和硬化过程的规律已经为人熟知；其次，相对于其他行业来说，其价格和所需要的机械设备比较简单；由于水泥水化作用，在处理湿污泥或含水废物时，无需对废物进行进一步脱水处理；利用水泥进行稳定化适用于具有不同化学性质的废物，对酸性废物也能达到一定的中和效果。

水泥固化技术已经广泛应用于电镀工业产生的污泥和其他类型的金属氢氧化物类废物的固化。以水泥固化方法处理电镀污泥为例：固化材料为425号普通硅酸盐水泥，水/水泥质量比为0.47～0.88，水泥/废物质量比0.67～4.00，固化体的抗压强度可以达到6～30MPa。固化体的浸出试验结果表明，Pb^{2+}、Cd^{2+}、Cr^{6+}的浸出浓度都远低于相应的浸出毒性鉴别标准。

体积增容是水泥固化技术需解决的一个主要问题；水泥硬化体具有较多的毛细孔，其含量与水灰比成正比，高毛细孔率使得水泥固化体中的重金属易于物理解吸；由于废物组成的特殊性，水泥固化过程中常常会遇到混合不均、凝结过早或过晚、操作难以控制的困难；同时，由于不同重金属有不同的pH值沉淀稳定环境，因此，水泥固化体难于对各类重金属废物都具有高的稳定束缚效果。为了改善固化产品的性能，固化过程中需要视废物的性质和产品质量的要求，添加适量的添加剂。

添加剂分为有机和无机两大类。无机添加剂有蛭石、沸石、层状类黏土矿物、水玻璃、

无机缓凝剂、氧化还原剂和骨料等；有机添加剂有硬脂肪酸丁酯、δ-糖酸内酯、柠檬酸等。

(4) 水泥固化的工艺条件　水泥固化工艺过程较为简单，通常把有害固体废物、水泥和其他添加剂一起与水混合，经过一定的养护时间而形成坚硬的固化体。固化工艺的配方是根据水泥的种类、废物特性以及处理要求制定的，大多数情况下需要进行专门的试验。当然，对于废物稳定化最基本的要求是对关键有害物质的稳定效果，它的指标是通过低浸出率来体现的。除此之外，还需要达到一定的工程要求。影响水泥固化的因素很多，为在各种组分之间得到良好的匹配性能，在固化操作过程中需要严格控制以下各种条件。

① pH 值。因为大部分金属离子的溶解度与 pH 值有关，对于金属离子的固定，pH 值有显著的影响。当 pH 值较高时，许多金属离子将形成氢氧化物沉淀，而且 pH 值高时，水中的 CO_3^{2-} 浓度也高，有利于生成碳酸盐沉淀。但 pH 值过高，会形成带负电荷的羧基配合物，溶解度反而升高。例如 pH<9 时，铜主要以 $Cu(OH)_2$ 沉淀的形式存在，当 pH>9 时，则形成 $Cu(OH)_3^-$ 和 $Cu(OH)_4^{2-}$ 配合物，溶解度增加。许多金属离子都有这种性质，例如：Pb 当 pH>9.3 时，Zn 当 pH>9.2 时，Cd 当 pH>11.1 时，Ni 当 pH>10.2 时，都会形成金属配合物，造成溶解度增加。

② 水/灰比。水分过少，则无法保证水泥的充分水化作用；水分过大，则会出现泌水现象，影响固化体的强度。水泥与废物之间的混合比应通过试验方法确定。

③ 凝结时间。为确保水泥废物的混合浆料能够在混合后有足够的时间进行输送、装桶或者浇注，必须适当控制初凝和终凝时间，通常设置的初凝时间大于 2h，终凝时间在 48h 以内。凝结时间的控制通过加入促凝剂（偏铝酸钠、氯化钙、氢氧化铁等无机盐）、缓凝剂（有机物、泥沙、硼酸钠）来完成。

④ 其他添加剂。为使固化体达到良好的性能，需要加入某些添加剂，如加入少量硫化物以有效固定重金属离子等。

⑤ 固化块的成型条件。主要目的是达到预定的机械强度。通常要求强度达到 10MPa 以上。并非在所有的情况下均要求固化块达到一定的强度，如果对最终的稳定化产物进行填埋或贮存时，就无需太高的强度要求。

(5) 混合方法及设备　水泥固化混合方法的经验大部分来自核废物处理，近年来逐渐应用于危险废物，混合方法的确定需要考虑废物的具体特性。

① 外部混合法。将废物、水泥、添加剂和水在单独的混合器中进行混合，经过充分搅拌后再注入处置容器中（如图 12-1 所示）。该法需要设备较少，可以充分利用处置容器的容积，但搅拌混合以后的混合器需要洗涤，不但耗费人力，还会产生一定数量的洗涤废水。

② 容器内混合法。直接在最终处置使用的容器内进行混合，然后用可移动的搅拌装置混合，如图 12-2 所示，其优点是不产生二次污染物，但由于处置所用的容器体积有限（通常所用为 200L 的桶），不但充分搅拌困难，而且势必会留下一定的无用空间，大规模使用时，操作的控制也较为困难。该法适用于危害大但数量不多的废物，例如放射性废物。

③ 注入法。对于原来粒度较大或粒度不均匀、不便进行搅拌的固体废物，可以先把废物放入桶内，然后再将制备好的水泥浆料注入，如果需要处理液态废物，也可以同时将废液注入。为了混合均匀，可以将容器封闭以后放置在作滚动或摆动运动的台架上。但应该注意的是，有时在物料的拌和作用过程中会产生气体或放热，从而提高容器的压力。此外，为了达到均匀混合的效果，容器不能完全充满。

由于水泥固化具有前述的缺点，近来在若干方面展开了研究并加以改进。例如，用纤维

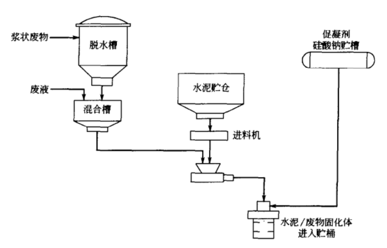


图 12-1 外部混合法示意

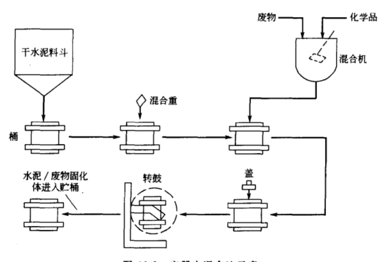


图 12-2 容器内混合法示意

和聚合物等增加水泥耐久性的研究已经做了一定量的工作。还有人用天然乳胶聚合物改性普通水泥以处理重金属废物，提高了水泥浆颗粒和废物间的键合力，聚合物同时填充了固化块中的小孔隙和毛细管，降低了重金属的浸出。用改性硫水泥处理焚烧炉灰，提高了固化体的抗压强度和抗拉强度，增加了固化体抗硫酸盐侵蚀的能力。

2. 火山灰反应基固化材料

火山灰质材料是指在水存在条件下能与石灰反应生成水泥类似的水化产物——水化硅酸钙凝胶物质。火山灰质材料属于硅酸盐或铝硅酸盐体系。它们可以是自然形成的，也可以是工业副产品。当被 $Ca(OH)_2$ 激发后，火山灰质材料才具有类似水泥的胶凝特性，燃煤焚烧发电过程收集的粉煤灰和一些火山灰含有玻璃状的硅铝酸盐，它们可以和熟石灰进行水化反应，形成水化硅酸钙凝胶。

火山灰反应基固化材料是由火山灰质材料和石灰等钙质材料构成的复合体系。石膏也常用作火山灰反应的激发剂，促进火山灰反应的进行，并与 $Ca(OH)_2$、Al_2O_3 反应形成钙矾

石等反应产物。

典型的火山灰反应为：

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 + H_2O \longrightarrow yCaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$$

$$Ca(OH)_2 + Al_2O_3 + H_2O \longrightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mH_2O$$

$$Ca(OH)_2 + Al_2O_3 + CaSO_4 + H_2O \longrightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$$

火山灰物质包括天然火山灰质材料和人工火山灰质材料。天然火山灰质材料有火山灰、沸石、烧黏土、烧页岩、凝灰岩等，人工火山灰质材料有粉煤灰、高炉矿渣、水泥窑灰、硅灰、稻壳灰等。

粉煤灰是最常见的人工火山灰质材料，通常的化学组成见表 12-1。

表 12-1 粉煤灰和矿渣的化学成分/%

项 目	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO
粉煤灰	1～10	34～60	17～31	2～25	1～3
粒化高炉矿渣	30～50	27～40	5～33	1～2	1～21

高炉矿渣是一种应用广泛的人工火山灰材料，是炼钢工业的副产物。它是高炉排出的熔融渣流，在大量的冷却水作用下粒化，生成非定形的玻璃态物质。高炉矿渣的化学成分与水泥熟料相似，富钙、富硅和富铝，成分见表 12-1。在石灰或碱性激发条件下，高炉矿渣可以和水反应生成水化硅酸钙凝胶。

火山灰质材料主要用于稳定无机废物，与石灰反应产生的高 pH 环境有利于稳定化固化重金属。表 12-2 是利用粉煤灰和石灰稳定污水处理过程产生的污泥，反映污泥稳定化前后重金属的浸出特性。可以看到，粉煤灰-石灰固化材料能有效稳定化固化处理含砷、镉、铜、铅、锌等重金属的污泥；但固化体中六价铬的浸出却有所增加，原因在于六价铬有很高的迁移性，因此稳定化过程中要考虑将六价铬转化为三价铬，再以氢氧化物的形式沉淀后稳定化。

表 12-2 污泥稳定化前后重金属的浸出特性

重金属种类	未稳定化处理污泥/(mg/kg)	稳定化处理后的污泥/(mg/kg)	减少率/%
砷	0.724	0.049	93.2
镉	3.3	0.126	96.2
铬(+6)	0.566	1.16	−104.9
铜	3.86	3.2	17.1
铅	0.238	0.019	92.0
锌	120	3.02	97.5

3. 水玻璃固化

水玻璃固化是以水玻璃为固化剂，无机酸类（如硫酸、硝酸、盐酸和磷酸）为助剂，与有害污泥按一定的配料进行中和与缩合脱水反应，形成凝胶体，将有害污泥包容，经凝结硬化逐步形成水玻璃固化体。

水玻璃固化电镀污泥的配合比为：水玻璃：混酸（纯硫酸与纯磷酸之比为 9：1）：污泥＝5.85：0.55：93.6。

水玻璃固化法具有工艺操作简便、原料价廉易得、处理费用低、固化体耐酸性强、抗透水性好、重金属浸出率低等特点。

（二）熔融固化技术

1. 原理

熔融固化技术也称做玻璃化，是将危险废物在 1000～1500℃的高温下与加入的添加剂煅烧、烧结、部分或全部熔融成为硅酸盐岩石或玻璃体。由于玻璃化的产物具有很好的结构稳定性，重金属能有效稳定束缚在岩石中的结晶矿物中或玻璃体的基质中，从而抑制了污染物向环境的迁移。目前，熔融固化技术在处理含二噁英类危险废物、工业重金属污泥的微晶玻璃资源化方面得到了广泛应用。

2. 应用和研究

对于含重金属污泥的玻璃固化处理，要求添加玻璃化所需的硅质材料。例如，在有空气的条件下，加热含铬污泥时，Cr^{3+} 可以变成 Cr^{6+}，但在含有钙盐的含铬污泥里加入硅酸盐材料或天然黏土就可以由于玻璃固化，形成不溶性的 $ZnO \cdot Cr_2O_3$ 尖晶石而抑制 Cr^{6+} 的产生。

Zn-Cr 系污泥中，锌的含量如果高于形成尖晶石的摩尔比，就可以大幅度降低铬的溶出量和挥发量。为了保证其溶出量在允许的标准以下，氧化锌与氧化铬的摩尔比应大于等于 1.5。在此条件下铅、镉等重金属也同样会被固定而不再溶出。

Zn-Cr 系污泥中若同时有 Na^+，Ca^{2+} 存在，当加热到 1300℃时，会生成铬酸钠和铬酸钙，不利于铬的固定化，若添加 SiO_2 系化合物，钠便失去活性，从而抑制可溶性 Cr^{6+} 的生成，SiO_2 则成为玻璃化烧结物。

现场玻璃化是一项新兴的熔融固化技术。它是利用电流通过土壤产生 1600～2000℃的高温将其变成熔融态物质。在熔解过程中，当温度升高时，有机物开始挥发，在缺氧条件下裂解成一些有机物的基本组分。产生的气体慢慢穿过熔融的废物到达表面，在有氧存在的情况下挥发性有机物会燃烧。注意，这些气体要被收集予以净化处理，并按有关标准排放。在 1600～2000℃的高温下，剩余的无机污染物就产生熔融以玻璃态形式出现。尽管土壤的性质变化范围很大，但是土壤熔融的容积减少率在 25%～50%。而水泥基固化方法都是使容积增加的。

利用被污染的土壤作为制作玻璃的原料为危险废物的管理提供了很好的方法。这项技术既处理了危险废物特别是被污染过的土壤，还可以生产出道路建设用的骨料等有价值的产品。玻璃化技术需要考虑熔融过程中的气体排放和稳定化后玻璃的毒性渗滤性。

3. 熔融固化法的优缺点

熔融固化法处理效率高，固化体中有毒重金属元素的浸出率低，固体废物的减容系数大。但由于熔融过程需要在 1600～2000℃进行，会有大量有害气体产生，其中含有挥发性的重金属，要求有尾气收集处理系统。由于在高温下操作，会给工艺带来一系列困难，同时处理成本高。

（三）陶瓷固化技术

1. 热烧结

热烧结法属于高温处理的固化稳定化方法，它相对于水泥固化、聚合物法，有着高的体积减量率。热烧结法不同于玻璃化，它是在固化体中的晶相边界发生部分熔融，而不是类似玻璃化的无定形玻璃态结构。热烧结固化体的材料有高温烧结陶瓷、陶粒、烧结砖等。热烧结固化的处理负荷可以达到 80%。烧结法的设备比玻璃化法简单，比常温无机材料固化要复杂。典型的烧结过程包括破碎、混合、挤压、入炉、煅烧、尾气处理等。

电镀污泥主要是由各种重金属氢氧化物的混合物组成，如 $Cr(OH)_3$、$Fe(OH)_2$、$Zn(OH)_2$、$Cu(OH)_2$、$Ni(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 的含水化合物，也有一些铬酸盐（Cr^{6+}）、其他盐类配合物和废镀液渣等共沉淀物。通过在这些混合物中掺入固定剂和硅质组分如硅砂、页岩或黏土，可加入含有 $Cr(OH)_3$ 等重金属氢氧化物，以烧结方式形成具有特定矿物结构的普通陶瓷，对可浸出重金属有良好的固定作用。国内利用电镀污泥制作紫砂类陶器，成品中重金属浸出浓度都小于 0.05mg/L，唐山等地用铬渣烧结将 Cr^{6+} 还原固定，烧结后成品中铬可浸出量是原加入量的四万分之一。

对于纯度较高、品质均一的电镀污泥，经过干燥、破碎、混匀并加入一定比例的组分调节材料后，在 1200℃高温隔焰焙烧可以制成纯度较高的陶瓷釉下颜料，制品中的重金属几乎不会再随环境条件变化而浸出。

2. 低温化学键磷酸盐陶瓷

化学键磷酸盐陶瓷（CBPC）是 Argonne 国家实验室开发的磷酸基低温稳定化/固化方法。化学键磷酸盐陶瓷类似水泥，可以在室温下凝固，同时具有陶瓷的特征。陶瓷的强度取决于它产生共价键的酸基的化学性质。

低温化学键磷酸盐陶瓷的固化稳定化是通过 MgO 和磷酸二氢钾（黏结剂）酸基的放热反应实现的。黏结剂要磨成粉末，MgO 要预先煅烧以降低其活性。反应产物是 $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$(MKP)。在大多数条件下，反应热会使反应体系的温度增至 80℃。

$$MgO + KH_2PO_4 + 5H_2O \longrightarrow MgKPO_4 \cdot 6H_2O$$

陶瓷中 MKP 是稳定固化危险废物的主晶相。废物中的重金属和放射性元素会和 KH_2PO_4 反应生成不溶的磷酸盐，而且独居石［(Ce,La,Na,Th)PO_4］等磷酸盐矿物相是固化放射性物质的天然基质。最终产物的强度通常大于 137.9×10^5Pa（2000bf/in²），孔隙率小于水泥，有利于固化危险废物。

制造化学键磷酸盐陶瓷时，要缓慢将危险废物、MgO 和 KH_2PO_4 与水混合。由于 KH_2PO_4 的解离，混合物开始时显酸性，pH 值约为 4，酸性环境促使 MgO 与其他危险废物的氧化物溶解为 Mg^{2+} 和其他金属阳离子，这些金属阳离子与磷酸根阴离子按 MKP 形成的反应式生成 $MKP \cdot 6H_2O$。要使危险废物微包容在 $MKP \cdot 6H_2O$ 之中，为了达到稳定化的目的，要求 Mg^{2+} 与磷酸根阴离子反应速率慢，而危险废物离子与磷酸根阴离子反应速率快。为降低 MgO 的反应速率，通常将 MgO 煅烧，以降低其溶解性。MgO 刚加入混合物时，部分 MgO 溶解在酸性环境中，随着 pH 值的慢慢升高，达到中性后，MgO 的溶解速率会变慢，从而有利于 CBPC 稳定危险废物。由此也可知，危险废物中金属离子的溶解对稳定化的影响重大。

图 12-3 反映的是 pH 值与某些金属氧化物的溶解度的关系。除了 As_2O_3 和 HgO，很多金属氧化物在 pH 值高时有很低的溶解度，Cr_2O_3 在微酸的条件下的溶解度最小。在 CBPC 形成的过程中，即 pH 值由 4 到 8 的过程中，大多数金属氧化物首先开始溶解而后与磷酸根反应实现稳定化，而 Cr_2O_3 开始时并未完全溶解，所以有可能没有完全被包封住。另外 HgO 和 As_2O_3 在 pH 值为 4 时的开始阶段，溶解度很小，这就难参与第二步与磷酸根的反应，所以也很难实现稳定化。因此对于那些利用化学键磷酸盐陶瓷或水泥固化难处理的金属氧化物，需要另外加入稳定添加剂，例如硫化物等。

二、塑性材料稳定化/固化工艺

危险废物也可以利用有机聚合物来实现稳定化。塑性材料固化法属于有机固化稳定化处

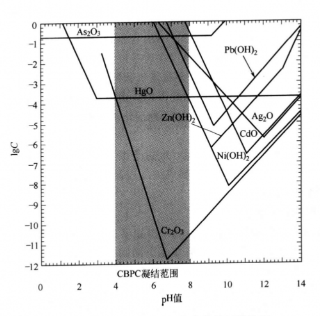


图 12-3　pH 值与某些金属氧化物溶解度关系

理技术，按使用材料的性能不同，可以把该技术划分为热固性包容和热塑性物质固化包容两种方法。

热塑性包容可以使用低或者高密度聚乙烯，在一定的转化温度下能够熔融，变成有黏性的非交联线性聚合物。它能够熔融，再生，冷却后可以恢复原来的形态。热固性包容利用热固性聚合物，热固性聚合物是指加热时会从液体变成固体并硬化的材料，而且再加热和冷却仍保持其固体形态。它们通常是交联结构，依靠聚合反应来固化。

尽管塑性材料固化没有像无机 S/S 方式应用得那么广泛，但这种方式也正得到快速发展。无论是热固性或热塑性物质都通过聚合反应来稳定废物。固化过程中，废物与熔融的热塑性物质混合包容或与热固性物质发生聚合反应形成微包容作用。塑性材料固化法具有化学惰性和比水泥固化高的废物处理负荷。而且有机聚合物的抗水性有利于降低最终废物的浸出性，添加利用水延性乳化剂还可以包容一些液态的废物。

1. 热固性有机聚合

热固性塑料有聚酯、脲醛树脂、环氧树脂、聚亚氨酯、聚丁二烯、苯乙烯酯、聚硅醚等。利用脲甲醛作为晶相形成聚合物。这种海绵状的固体通过微包容作用将有害物质限制在基体内。然而，液态废物难以被包容于热固性塑料中，因为液体通常在热固性聚合物处理后仍然存在，所以固化后的产物还需要干燥才能进行最终处理。

热固性聚合处理的优点是可以产生比其他固化方法密度低的物质，而且只需加入少量的添加剂。因此适合固化液态的、不易挥发的有机危险废物及固化最终处置前的放射性低的废物。

由于成本、挥发性有机物、水分影响和易燃的限制，这种方法通常不用于现场修复。然而，在美国弗吉尼亚洲里士满附近的 James 河底，对被有机杀虫剂十氯酮污染沉积物的现场修复过程中，使用有机环氧树脂进行固化，效果显著。

2. 热塑性物质固化

在高温下熔融的热塑性物质可以稳定危险废物，这些物质包括沥青、石蜡、聚乙烯、聚丙烯、硫磺等。冷却后，危险废物就被物理包容在热塑性物质中，满足最终处置的要求。

在操作时，通常是先将废物脱水干燥，然后将聚合物与废物在适当的温度下混合，在升温条件下将水分蒸发。该法可以使用间歇操作工艺，也可以使用连续操作的设备。与水泥等无机材料的固化工艺相比，除了污染物的浸出率低得多以外，由于需要的包容材料少，又在高温下蒸发走了大量的水分，它的体积增容比低。

沥青固化是以沥青类材料作为固化剂，与危险废物在一定温度下均匀混合，产生皂化反应，使有害物质包容在沥青中形成固化体，从而得到稳定。沥青属于憎水性物质，沥青固化体具有优良的防水性能。沥青还具有良好的黏合性和化学稳定性，对于大多数酸和碱有较高的耐腐蚀性。因此，沥青固化在处理放射性蒸发残液、废水化学处理产生的污泥、焚烧炉产生的灰分以及毒性较高的电镀污泥和砷渣等危险废物领域应用广泛。

通常废物与沥青之比在 1：1 到 2：1 之间。由于高温，实际的工艺过程中有机物会挥发出来，因此要控制气体的排放。此外，沥青固化设备的投资费用与运行费用也较水泥固化法高。

3. 硫化聚合物水泥

硫化聚合物水泥（SPC）是近年来发展的另一种有机稳定固化方法。固化材料是由95%硫和5%的有机添加剂组成的具有热塑性的聚合物，是早期美国矿产局为了开发利用废物中的硫化物而用于水泥制造的一种方式。由于 SPC 中有硫化物，易与有害的汞混合反应，降低汞的浸出性，所以它主要被用来稳定固化含汞废物。

与其他无机稳定化/固化（S/S）方式不同的是，加热的 SPC 具有热塑性、低熔点和黏性的特性。因此，与有机聚合方式一样，固化需要加热和搅拌设备，操作过程中会有一些挥发性的物质挥发出来，需要气体收集系统。

三、药剂稳定化处理技术

常规的稳定化/固化技术存在体积增容比过大等难以解决的缺陷。废物经水泥等无机材料固化处理后体积都有不同程度的增加，有的会成倍增加。随着对固化体稳定性和浸出率的要求逐步提高，在处理废物时会需要更多的胶凝材料，这不仅使稳定化/固化技术费用增加，而且会明显加大处理后固化体的体积，不利于废物的减量化。

为了解决固化技术的体积增容问题，利用高效的化学稳定化药剂，通过药剂与废物的物理化学作用，对废物进行无害化处置是国际上近几年危险废物安全处置领域的研究热点。

药剂稳定化技术主要以处理重金属废物为主，到目前为止发展了许多重金属类危险废物的药剂稳定化技术，包括 pH 值控制技术、氧化还原电势控制技术、沉淀技术等。

1. pH 值控制技术

pH 值控制技术是一种最普遍、最简单的方法。其原理是通过加入碱性药剂，将废物的 pH 值调整至使重金属离子具有最小溶解度的范围，从而实现其稳定化。常用的 pH 值调整剂有石灰［CaO 或 $Ca(OH)_2$］、苏打（Na_2CO_3）、氢氧化钠（$NaOH$）等。除了这些常用的碱性材料外，大部分无机固化基材如普通水泥、石灰窑灰渣、硅酸钠等也都是碱性物质，它们在固化废物的同时，也有调整 pH 值的作用。

2. 氧化还原电势控制技术

为了使某些重金属离子更容易沉淀，常需将其还原为最有利的价态。最典型的是把六价铬（Cr^{6+}）还原成三价铬（Cr^{3+}），五价砷（As^{5+}）还原成三价砷（As^{3+}）。常用的还原剂有硫酸亚铁、硫代硫酸钠、亚硫酸氢钠、二氧化硫等。

3. 沉淀技术

常用的沉淀技术包括氢氧化物沉淀、硫化物沉淀、硅酸盐沉淀、共沉淀、无机及有机螯合物沉淀。

（1）硫化物沉淀　硫化物沉淀分为无机硫沉淀和有机硫沉淀。

无机硫沉淀剂是除氢氧化物外应用最广泛的一种重金属药剂稳定化方法。与氢氧化物沉淀相比，其优势在于大多数重金属硫化物在所有 pH 值下的溶解度都大大低于其氢氧化物。无机硫沉淀剂有硫化钠、硫氢化钠、硫化钙、硫化亚铁等。

有机硫沉淀剂有二硫代氨基甲酸盐、硫脲、硫代酰胺等。为防止 H_2S 的逸出和沉淀物的再溶解，需要将 pH 值保持在 8 以上。对于有机硫化物沉淀，由于有机含硫化合物普遍具有较高的相对分子质量，因而与重金属形成的不溶性沉淀就有相当好的工艺性能，易于沉淀、脱水和过滤等操作。在实际应用中，它们也显示了独特的优越性。例如，可以将废水或固体废物中的重金属浓度降至很低，而且适应的 pH 值范围也较大。在美国，这种稳定剂主要用于处理含汞废物，在日本主要用于处理含重金属的粉尘（焚烧飞灰）。

（2）硅酸盐沉淀　溶液中的重金属离子与硅酸根之间的反应并不是按单一比例形成晶态的硅酸盐，而是生成一种可看做由水合金属离子与二氧化硅或硅胶按不同比例结合而成的混合物。这种硅酸盐沉淀在较宽的 pH 值（2～11）范围都有较低的溶解度。这种方法在实际处理中应用并不广泛。

（3）碳酸盐沉淀　一些重金属如钡、镉和铅等碳酸盐的溶解度低于其氢氧化物，但碳酸盐沉淀法并没有得到广泛应用。原因在于当 pH 值很高时，最终产物也只能是氢氧化物而不是碳酸盐沉淀。

（4）共沉淀　在非铁的二价重金属与 Fe^{2+} 共存的溶液中，投加等当量的碱调节 pH 值，则由反应生成暗绿色的混合氢氧化物，再用空气氧化使之再溶解，结果配合生成黑色的尖晶石型化合物（铁氧体）$M_xFe_{3-x}O_4$。M_x 为二价的 Fe^{2+} 和 Cd^{2+} 等金属离子，三价铁离子和二价金属离子之比是 2∶1，故可以试以铁氧体的形式投加 Mn^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+}、Mg^{2+}、Cu^{2+}。例如，对于含 Cd^{2+} 的废水，可投加硫酸亚铁和氢氧化钠，并以空气氧化之，这时 Cd^{2+} 就和 Fe^{2+}、Fe^{3+} 发生共沉淀而包容于铁氧体中，因而可被永久磁铁吸住，这就是共沉淀捕集 Cd^{2+} 的原理。

（5）无机及有机螯合物沉淀　螯合物是指多齿配位体以两个或两个以上配位原子同时和一个中心原子配位所形成的具有环状结构的配合物。如乙二胺与 Cu^{2+} 反应得到的产物即为螯合物。常用的螯合剂可分为无机螯合剂和有机螯合剂。有机螯合剂有磷酸酯、柠檬酸盐、葡萄糖酸、氨基乙酸、EDTA 及许多天然有机酸。

螯环的形成使螯合物比相应的非螯合配合物具有更高的稳定性，这种螯合效应，对 Pb^{2+}、Cd^{2+}、Ag^{+}、Ni^{2+}、Cu^{2+} 等重金属离子有非常好的捕集效果，去除率可高达 98%以上。对 Co^{2+} 和 Cr^{2+} 的捕集效果较差，但去除率也在 85%以上。螯合物沉淀稳定化处理效果优于无机硫沉淀剂 Na_2S 的处理效果，得到的产物比用 Na_2S 所得到的产物能在更宽的 pH 值范围内保持稳定，且从有效溶出量试验的结果来看，具有更高的长期稳定性。

第三节　稳定化与固化的技术性能评价

怎么评价危险废物是否被固化稳定化？效果如何？固化物质的强度需要多大？污染物从稳定化后的物质渗滤出需要多长时间？这些问题的答案是复杂的。稳定化效果的评价需要对稳定化后固化体的物理、工程、化学等方面的性质进行评价。稳定化后的固化体承受的环境压力包括冻融循环、干湿交替、固化体的渗滤浸出、填埋所承受的负荷压力等。

一、评价技术与内容

评价技术的选择以及对评价结果采用何种解释，取决于对废物进行稳定化处理的具体目的。例如，废物处置场的环境恢复是稳定化技术应用的一个重要方面，对受污染场地进行去污或将有害物质固定下来，究竟选择哪种药剂，使用多大量，都与场地的计划用途有关，可能需要对此作出风险评价。对废物影响地下水的潜在危险的计算结果，可能与处理后废物的浸出率有密切关系，此时就应该对浸出的废物含量进行测定。

危险废物的固化稳定化性能主要包括抗浸出性、抗干湿性、抗冻融性、耐腐蚀性、可阻燃性、抗渗透性、机械强度等。

因此技术评价包括稳定化物质的物理、工程、化学等方面的性质检测。化学方面的有浸出性试验和浸出液分析；物理和工程方面有密度、含水量、强度、晶态分析、凝结率、渗透性和耐久性等方面。

二、浸出性试验

浸出性试验评价主要有浸出过程毒性试验、毒性浸出性试验、平衡浸出试验、动态浸出试验、连续浸出试验、美国核协会浸出试验等。

1. 浸出过程毒性试验（extraction procedure toxicity test，简称 EP）

这是美国的早期版本，通过浸出毒性试验判定废物是否属于危险废物的基本方法。根据 EP 方法，如果浸出液中 8 种金属、6 种杀虫剂的任一组分含量大于原先的联邦标准，就认为该废物具有 EP 毒性。试验方法如下：将固化体破碎磨至通过 9.5mm 的筛孔。浸出萃取溶液是 0.04mol/L 醋酸（pH=5），液固比 16：1。浸出液经过 24h 振荡后进行化学成分分析。浸出液的组分浓度受 pH 值、液固比等因素影响，pH 值或液固比改变时，它的组分浓度也会改变。在试验的振荡过程中，可能有挥发性的有机组分释放到空气中，因此这种方法不适合含有挥发性有机组分的废物。

2. 毒性浸出性试验（toxicity characteristic leaching procedure，简称 TCLP）

1986 年 11 月 7 日被美国环境保护属（EPA）采用，以替代浸出过程毒性试验。是目前在国际上应用更为广泛的评价稳定化的方法。

TCLP 方法是将固化体磨至通过 9.5mm 的筛孔，而浸出介质是由水和醋酸配成 pH=2.88±0.05 和 pH=2.88±0.05 的缓冲溶液。浸出介质 pH 的选取由固化体的酸碱性决定。浸出介质和固体比为 20：1，在回转搅拌器中以 30r/min 的转速，22℃条件下搅拌 18h，之后用 0.6～0.8μm 的滤纸对溶液进行过滤，滤液就是 TCLP 浸出液。对浸出液必须进行详细的有害组分分析，包括挥发性或可挥发的有机物、金属、农药等。将浸出液的组分浓度分析结果与 TCLP 的规定阈值进行对比，可以确定废物是否属于危险废物。TCLP 浸出评价的流

程图见图 12-4。

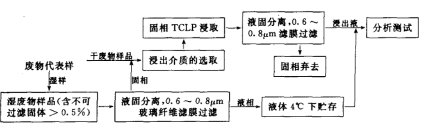


图 12-4 毒性浸出性试验流程

使用 TCLP 评价稳定化的效果也有一定的局限。首先，将整块稳定化后的固体磨碎至可通过 9.5mm 的筛孔，会破坏宏观包容和微包容的作用，所以随着颗粒的粒度减小，浸出性会增加；其次，TCLP 渗析过程的中低 pH 值环境并不能代表实际的场地环境，低 pH 值环境中重金属易于迁移渗析。

3. 美国核协会浸出试验（ANS 16.1）

它主要应用于评价低放射性废物的固化/稳定化效果。这种方法用于测试固态块状物质，不能用于类似土壤的产品。它通过测定精确的表面积数据，确定扩散率，进而了解从废物流失的污染物的速率。取样品以 V/S 值（体积与表面积之比）10cm，用去离子水在室温下浸出 14d，浸出过程中以一定的时间间隔更换浸出液。

三、浸出液分析

浸出液分析或对废物中的污染物成分进行分析是稳定化危险废物处理技术应用的一个重要环节。稳定化要求将危险废物固定在基体上，化学分析将有助于判断稳定化的方法是否有效。对浸出液进行化学分析是复杂的工作，分析的类型和过程的选择通常随着浸出过程的不同而不同。以下列举了为对稳定化的效果进行评价而需要对浸出液或土壤进行化学分析的项目。

① 总成分分析：利用感应耦合等离子体光谱（ICP）或原子吸收法分析金属，利用气相色谱法（GC）和质谱分析法（MS）分析有机物；

② 总有机碳；

③ 燃烧质量损失；

④ pH 值；

⑤ 傅里叶变换红外分光光谱（FTIR）；

⑥ 示差扫描热量法（DSC）和热重分析法（DTA-TG）。

傅里叶变换红外分光光谱可以通过红外频率的变换来判断有机污染物和固化基质之间的化学键的类型以及表现；示差扫描热量法用于确定有机污染物从固化基质里释放出来需要的额外能量；气相色谱法和质谱分析法用于确定固化体中由有机污染物降解的产物。将以上三点综合起来就可以较深入的了解固化体中有机污染物的化学键特性和稳定化程度。

四、物理、工程及耐久特性试验

稳定化物质的物理和工程特性试验，很多采用建筑工程领域采用的方法。物理、工程和耐久性等特性指标见表 12-3。

表 12-3 稳定化固化体的物理、工程和耐久特性

特性		目的
物理性能	含水量	组成相的计算需要(饱和度,空隙比)
	干湿体积容积密度	计算压力和体积
	相对密度	组成相的计算需要(饱和度,空隙比)
	粒径分布	分类表述(例如区分沙子、粉沙、黏土)
	针入度	混合物强度
	微观结构测试 X 射线衍射 光学显微术 扫描电镜	相分析与结晶态、孔结构分析
工程性能	凝结速率	养护时间
	强度	稳定性分析
	压缩率	沉降分析
	水力传导性	
耐久性	干/湿交替	固化体长期的完整性
	冻/融交替	固化体长期的完整性

第十三章　危险废物的填埋处置

危险废物填埋处置是指用一个设计并建造好的场地来容纳丢弃的危险废物，以减少释放到环境中的有害污染物。利用填埋来处置危险废物，虽然与理想的危险废物处置方法有些差距，但在未来的相当长时期内，填埋仍将是危险废物处置的主要选择方法。这是因为以最小化为目标的危险废物管理技术（如污染源控制和循环利用）还不能完全消除废物的产生。此外，焚烧和生物处理等危险废物的处理技术都会产生约为原始废物20%的残留物，这些残留物仍属危险废物，必须采用经济可行的方法进行安全处置。在这些情况下，安全填埋处置是惟一的选择。

第一节　概　　述

对于那些不可避免的危险废物以及由废物处理过程中产生的危险废物，必须设计并建造安全的填埋处置设备。这些填埋处置设备必须采用最可行的技术，力求反映当今和未来危险废物处理处置技术的发展趋势。

一、土地处置与处理

土地处置和土地处理（通常也叫土地种植）是不同的概念。土地处置的含义是填埋代表了废物的最终命运。土地处理是一种处理技术，在这种处理技术中，将生物可降解的废物以较低的浓度加入土地中，以便微生物能够降解这些废物。

同样区分土地处置设备和贮存设备也是很重要的。土地处置设备代表一种危险废物管理技术，这种技术为废物提供最终的放置场所。而贮存设备代表一种暂时的管理技术，在贮存设备中，废物还没有到达它的最终宿命地。在危险废物处理厂如废物焚烧厂、物理化学处理厂、回收和循环利用等，贮存设备都作为中间环节贮存待处理处置的废物。

二、填埋处置方案选择

现代危险废物填埋场多为全封闭填埋场，可选择处置方案包括单组分处置、共处置和多组分处置。

1. 单组分处置

采用填埋场处置物理、化学形态相同的废物称之为单组分处置。废物经处置后无须保持其原来的物理形态。

2. 共处置

共处置指将危险废物与生活垃圾或同类废物一起处理。共处置的目的是利用生活垃圾的特性来处理废物中一些具有污染性和潜在危险性的组分，使其达到环境可接受的程度。对准备进行共处置的危险废物必须进行严格的评估，只有与生活垃圾相容的危险废物，才能进行共处置。危险废物在城市垃圾填埋场共同处置现已被许多国家禁止，中国城市垃圾卫生填埋

场标准也规定危险废物不能进入生活垃圾。

3. 多组分处置

多组分处置的目标是当处置混合物时，应确保它们不发生反应而产生更毒的废物，或更严重的污染，如产生高浓度有毒气体或蒸气。多组分处置可分为三种类型。

① 将被处置的各种混合废物转化为单一的无毒废物，一般用于化学性质相异而物理状态相似的废物处置，如各种污泥等；

② 将难处置废物混在惰性工业固体废物中处置，这种处置不发生反应；

③ 不同类型的废物在各自的填埋单元内进行填埋处置。各填埋单元的处置等同于单组分处置，只是规模大小不同而已。

三、危险废物填埋处置的相关法规

1. 美国危险废物填埋的基本法规

1976 年美国颁布了资源回收与保护法（RCRA），以保证危险废物的管理从产生到处置的全过程都是安全的。1984 年国会对该法案进行了修正，修正后的法规禁止用土地填埋处置方法对一些特定的危险废物直接进行处置。同时，美国 EPA 相应地颁布了土地处置限制纲要（LDR）。该纲要要求危险废物在土地处置之前必须经过保护性预处理，预处理应该使危险废物的化学组分破坏或固化稳定化。纲要规定，由于危险废物具有多样性，预处理的方法应根据危险废物的类型，采取相应的预处理方法。除稀释法外，其他任何能够降低危险废物浓度的处理方法都可以采用。土地处置限制纲要的实施是为确保危险废物经土地填埋处置后对人类的健康和生态环境不产生影响。

2. 中国危险废物填埋污染控制标准

中国的《危险废物填埋污染控制标准》（GB 18598—2001）规定了危险废物安全填埋在建造和运行过程中涉及的环境保护要求，包括填埋物入场条件、填埋场选址、设计、施工、运行管理、封场及监测等方面。同时规定了禁止填埋的废物如医疗废物、与衬层具有不相容性反应的废物等。

四、危险废物的追踪系统

填埋场对危险废物进行土地处置，需要对废物从产生到它进入最终的处置地点进行全过程的追踪管理。追踪管理应该清楚记录谁提供了废物、废物的性质以及何时何地对废物进行填埋。

对危险废物处置进行全过程追踪，目的是为了确保危险废物的相容性。许多废物相互之间可以发生化学反应，反应可能会导致大量热量的产生，或导致燃烧并且产生有毒的烟气。通过追踪废物的类型以及其在土地处置设备中的位置，可以对废物进行相容性检测和判定。这样，既为填埋运营者提供了安全的工作环境，同时也保证填埋场长期的安全处置，减少或消除潜在的有危害性的化学反应。详细的危险废物相容性可以参见表 8-1。对危险废物进行详细追踪，还有利于将来对这些废物进行资源回收或者当我们有更好的处理方法时，可以对其进行重新处理。另外，对危险废物进行追踪，有利于将来对填埋系统的不足进行完善和改进。

五、渗滤液的形成及其性质

危险废物填埋场中渗滤液的形成，是由于填埋压实过程废物中的液体被挤出和废物中的液相自发渗透共同作用的结果。由于重力作用，渗滤液不断渗透到填埋场的底层。渗透作用可能带走废物中的一些特殊的悬浮颗粒以及一些可溶性的物质。

渗滤液产生量与废物和覆土的含水率、废物压实程度、地表水、地下水、降雨量、渗透

性等因素有关。

危险废物填埋场的渗滤液是一种成分复杂的有毒有害废水，水量水质变化较大。危险废物填埋场渗滤液与城市垃圾填埋场渗滤液有明显差别，可生化性差，一般的物理化学方法处理效率很低。

六、危险废物填埋场的基本构造

危险废物填埋处置设备整体设计的目标是①有效的控制覆盖层以减少有害气体的逸出和地表水的渗透；②有效的控制底层，加强渗滤液的收集，减少污染物在底层的转移。

为实现此目标，典型的危险废物填埋场必须具有如图 13-1 所示的基本构造。危险废物填埋场的基本构造包括防渗层与渗滤液收集系统及覆盖系统两大部分。

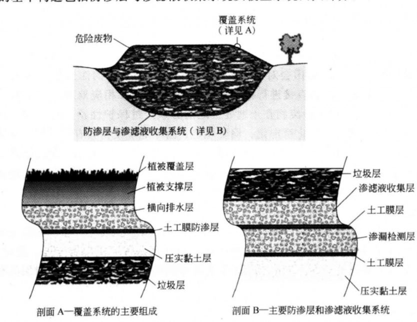


图 13-1　危险废物填埋场基本构造剖面

第二节　危险废物填埋场址的选择

从填埋工程安全角度考虑危险废物填埋场选址，填埋场工程要保障人的生存环境、生态环境、水环境和大气环境等领域的安全；从经济角度考虑，通过“选址”使工程的造价达到最低。只有采用合理的选址技术方案才能使工程既安全又经济。危险废物填埋场选址的总原则是采用合理的技术、经济方案，既满足危险废物安全处置的管理和技术要求，又达到经济效益和社会效益的统一。

一、填埋场选址在技术方面需要考虑的因素

① 填埋场场地应选择在城市工农业发展规划区、风景规划区、自然保护区之外；应在水源保护区和供水远景规划区之外；应具备较有利的交通条件。

② 危险废物填埋场地形应有利于填埋场施工和其他配套建筑设施的布置。填埋场不宜

选址在地形坡度起伏变化大的地方和低洼汇水处。原则上地形的自然坡度不应大于5%，场地内有利地形范围应满足使用年限内可预测的有害废物产生量，应有足够的可填埋作业的容积，并留有余地。应利用现有自然地形空间，将场地施工土方量减至最小。

③ 为了对地表水域进行保护，所选场地必须在百年一遇的地表水域的洪水标高泛滥区之外，或历史最大洪泛区以外。应在未来（长远规划中）可预见的水库或人工蓄水设施淹没区和保护区之外。

④ 为了减少对居民区的影响，填埋场址应位于居民区以外或更远。运输或作业期间有害废物飘尘或气味应在当地气象扩散条件下不影响居民区，并在建场前做好这方面的环境影响评价。填埋场在作业期间，噪声的影响应符合居民区的噪声标准。填埋场能否对居民区造成影响，关键是场地距居民区的安全距离，在这方面应作一定的测试工作。

⑤ 填埋场地地质条件也要符合一定的要求。填埋场场地应选在工程地质性质有利的最密实的松散或坚硬岩层之上，并具有一定厚度，可起到良好的防止污染的屏障作用。场地基础岩性应对有害物质的迁移、扩散有一定的阻滞能力。最好为黏性土、砂质黏土以及页岩、黏土岩或致密的火成岩。场地应避开断层活动带、构造破坏带、褶皱变化带、地震活动带、石灰岩溶洞发育带、废弃矿区或塌陷区、含矿带或矿产分布区，以及地表为强透水层的河谷区或其他沟谷分布区；场址基础的松散或坚硬岩层的工程地质力学性质，应保证场地基础的稳定性并使沉降量最小，且有利于填埋场边坡稳定性的要求。

⑥ 危险废物填埋场场址的选择对水文地质条件也有一定的要求，填埋场场地的基础应位于地下水（潜水或承压水）最高峰水位标高至少1m以上（参照德国标准），以及地下水主要补给区范围之外，场地应位于地下水的强径流带之外；场地内地下水的主流向应背向地表水域。场址不应直接选择在渗透性强的地层或含水层之上，应位于含水层地下水水力坡度平缓地段。场地选择应确保地下水的安全，应设有保护地下水的严密技术措施。

⑦ 为了节省投资，填埋场防渗层和排水层材料应尽量就地取材。由于这些材料用量较大，附近应有充足的可采量和质量来保证填埋场的施工要求。

⑧ 填埋场场地应选择在具有充足的可供使用的土地，以利于满足废物综合处理长远发展规划的需要，应有利于后续工程的新建使用。应为危险废物集中排放和综合处理处置的管理打下良好的基础。

二、填埋场选址需要考虑的其他因素

危险废物填埋场的选址属于多目标的规划问题，除了技术要求外，还必须考虑成本、风险等方面的因素。

① 成本。一般的选址问题考虑的首要因素是成本，危险废物填埋场选址也不例外。例如填埋场的位置不应距危险废物产生地太远，否则运送危险废物到填埋场，经济成本可能会很高。因此，从经济角度考虑，危险废物填埋场的位置应当使所有相关危险废物产生地到填埋场的加权距离尽可能小。此外，成本还应包括填埋场建设和运作费用。

② 风险。危险废物填埋场不同于其他商业网点或公共设施（如学校、医院、超级商场等，人们希望离这些服务设施尽可能的近一些），它应当尽可能减少对附近区域的危害，而这种危害的程度常依赖于它距离人口密集地区的距离。从风险角度考虑，填埋场应当距离人口密集地区尽可能地远。

③ 场址环境的内在价值。美国许多地区的地下水由于自然背景值中化学成分含量很高，因此不适合居民居住和商业活动。选择这些区域建立填埋场要比选择在那些地下水质量很好

的地方建设要合适的多。同样把填埋场选择在寸草不生的地方要比选择在植被郁郁葱葱的地方要合适。

④ 地表水文学。危险废物填埋场的选址除了考虑地下水文学和地质学以外，还要考虑地表水文学。为填埋场设计和建造最终覆土层会加大地表径流，因此需要考虑接受水体对于地表径流和渗滤液处理后排放水的接收能力和敏感性。如果选择场地附近有利用价值很高的水流，比如用来供应饮用水或者是作为休闲钓鱼区的支流，那么建设填埋场前应该考虑这条支流。

另外，危险废物填埋场场址选择还应该包括附近土地的使用状况、洪水状况、湿地、濒危物种的栖息地、候鸟繁殖地、主要的农业基地以及和人类生活居住（人口密集地、学校、医院等）状况。

第三节　危险废物填埋场的设计

填埋衬里和渗滤液收集系统是危险废物填埋场设计与建设的核心。衬里就是为填埋场提供一层屏障，起到减少污染物质向外迁移的作用。完美的衬里可以防止化学物质穿透防渗系统向外部环境迁移。但是，所有的衬里难以做到100%的防渗。为了弥补单层衬里的不完整性，实际的危险废物填埋场的衬里系统是一个多功能的复合衬里。其次，填埋场中渗滤液的产生是不可避免的，因此在设计中需要加入渗滤液收集系统。

一、填埋场的底部构造

为防止污染物质向外部环境迁移，危险废物填埋场基本结构中的底部构造如图 13-1 所示，它由各种材料交互的衬里层和渗滤液收集系统两部分组成。

由于前几代衬里材料不能起到足够的防渗作用，复杂的衬里系统不断发展。当前，美国填埋场使用的底部防渗系统已经发展为如图 13-2 所示的多层衬里系统。

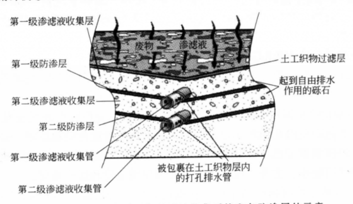


图 13-2　危险废物填埋场渗滤液收集系统和各防渗层的示意

(1) 过滤层和第一级渗滤液收集层　污染物通过渗滤液在填埋场底部的迁移是通过扩散作用和横向迁移作用进行的。在填埋场底部，渗滤液首先通过过滤层（见图 13-2）。过滤层可以是土工织物材料层或者是适当厚度的砂和砾石层。通过这一层，渗滤液中的微粒物质被过滤下来。有时，还在这一层中加入隔栅来提高结构的稳定性。

过滤层下面是第一级渗滤液收集层。这一层中，渗滤液能够自由流入管道收集系统和进行处理。由于渗滤液在防渗材料层中的渗透性和渗滤液的水头成正比，因此，减少渗滤液的水头，可以期望降低它的渗透性。在防渗层中，渗滤液水头的减小可以通过适当的设计渗滤液收集系统来实现。渗滤液收集系统的设计包括收集管的间距、收集管的管径、排水层铺设的材料以及倾斜度的设计。

渗滤液收集系统通常使用颗粒状有很高水力传导性能的材料，以便起到自由排水的作用。材料的使用中，沙子和砾石的配比必须认真设计以符合过滤标准，即提供足够的渗透能力以使渗滤液能够自由流动，同时又能防止固体颗粒的传送。在废物层和渗滤液收集层之间铺设一层土工织物层，可以起到过滤作用；同时土工织物层能够为渗滤液收集层提供结构支持。

在渗滤液收集系统的设计中，必须注意管道的堵塞问题。细小颗粒进入管道系统会导致管道的堵塞。另外，化学和生物过程也会导致管道的堵塞。渗滤液中的微生物能够在颗粒材料和管道中建立生物群落，结果导致渗滤液收集系统排水能力降低。其他化学过程，如沉淀作用也可以导致管道系统的堵塞。传统渗滤液收集系统采用使用沙和砾石等颗粒材料，使用土工网、废轮胎等替代材料可解决管道的堵塞问题。

（2）防渗层和第二级渗滤液收集层　防渗层位于渗滤液收集层下面，在美国，第一级防渗层为一般土工膜或柔韧性膜的材料层。

第二级渗滤液收集层的作用相同于第一级渗滤液收集层。由于第一级防渗层的作用，第二级渗滤液收集层收集的渗滤液要比第一级系统少得多。第二级的土工膜防渗层，同样担负水力障碍的作用，防止带有污染物质的渗滤液向下渗流，同时由于这个防渗层的存在也方便了第二级渗滤液收集系统收集渗滤液。

理想状态下，渗滤液在第一个防渗层中可以完全收集，并得到处理。然而实际情况是任何防渗层都或多或少有渗漏发生。研究显示，用现行最好的技术和管理方式建成的填埋场衬里系统，第一个防渗层的渗透率大概为 22gal/(英亩・d)[1] 美国 EPA 曾把渗透率定为 5gal/(英亩・d)，低于这个标准，填埋场不需要采取矫正措施。

危险废物填埋场的设计要求构建第三级防渗层，它位于第一、二级渗滤液收集系统和土工膜层的下面。这一层通常是由天然材料组成的压实黏土层，或者是把黏土加入天然土壤后得到的防渗层。铺设压实黏土层的目的是为了控制可能穿过第二级渗滤液收集系统的污染物。

（3）复合衬里系统　填埋场防渗衬里设计的重点在于防止污染物质的水力传输。一般的衬里层只能防止污染物的水平迁移，而不能够防止污染物的扩散作用。污染物质的迁移速率受许多因素影响，这些因素包括水解作用、吸附作用、共溶作用、电离作用、沉淀作用以及生物转化作用等。为降低污染物质向环境的迁移率，防渗衬里的设计必须①降低水力传导率；②降低分子扩散速率；③增大阻滞率。

利用高吸附能力的材料来削弱污染物质的横向迁移和扩散，是复合衬里系统设计的指导思想。复合衬里由不同材料制成，可选择的材料有膨润土、沸石、有机改性黏土和土工合成材料等。

图 13-3 是危险废物填埋处置复合衬里系统的示意图，它通过复合防渗层、渗滤液收集带和阻滞材料来减少扩散率。在这个设计中，能够阻滞无机污染物质迁移的材料包括钙质膨润土、钠质膨润土和沸石等。能够吸附有机污染物质的材料包括有机改性的黏土等。

---

[1] 1 英亩＝4046.86m^2，全书同。

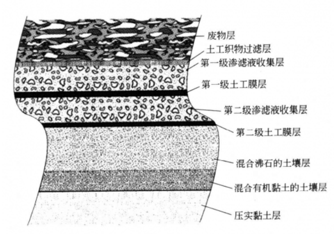


图 13-3　危险废物填埋场复合衬里系统示意

复合衬里系统中吸附层的厚度取决于允许穿透时间以及稳定状态下污染物质的迁移率，而迁移率又受水力传导系数、水头、化学势、扩散作用和阻滞因数的控制。

衬里系统中，吸附材料可以混合在黏土中也可以黏合在土工膜上。目前，通常采用的构造方法是把膨润土混合在黏土中以降低水力传导系数。混合吸附材料既可使水力传导系数保持在一个相对较低的水平（一般$<1\times10^{-7}$cm/s），又可降低污染物质的横向迁移和扩散。

吸附层安装在第二级土工膜下面，因为这一层土工膜和第一级防渗层的作用都是为了防止污染物质的迁移，起到水力屏障的作用。由于土工膜的作用，能够进入吸附层的污染物质的量大大减少，这也延长了吸附层的使用寿命。透过土工膜层的污染物质被下面的吸附材料吸附。

复合衬里系统通过沸石、膨润土以及黏土的吸附和无机离子交换作用，通过有机改性黏土等有机污染物的吸附作用，降低了污染物质的扩散率，对污染物质起到了阻滞作用。

二、覆盖系统

填埋场频繁的干湿交替可能会使任何黏土类的防渗层出现干缩裂隙。频繁的冻融循环也同样可能改变排水层和覆盖层的性能。为了给防渗层提供足够的保护，覆盖系统应该有足够的厚度。径流的侵蚀也可能导致覆盖系统的失效，覆盖系统在设计中必须提高径流，与此同时系统又必须能够经受与径流相关的侵蚀力。不同层面材料（如土工织物、颗粒状排水材料、土工膜和黏土防渗层）之间的滑动也是导致覆盖系统不稳定的一个因素。总之在覆盖系统的设计过程中，设计者应该全面考虑所有可能导致层面失效的因素，以提高系统的稳定性。

1. 覆盖系统的设计需要考虑的因素

覆盖系统的设计除了必须满足工程需要的渗透性、可压缩性和结构强度外，还要结合公共健康、安全、美观和覆盖后场所使用等因素。由于填埋场最终覆土层要服务的时间和废物的存在时间一样长，全面的设计必须评估包括刚刚覆土后到服务 30 年或更多年后潜在的故障因素。

① 控制地表水进入填埋系统，减少渗滤液的产生；

② 控制动物和其他能够破坏生态系统的带菌者进入填埋场；

③ 保护公共健康，避免公众与废物直接接触；

④ 控制有害气体的产生和排放，以避免空气质量下降；

⑤ 减少潜在火灾的危险，避免破坏填埋场；

⑥ 确保填埋场最终覆土层中斜坡部分的稳定性，因为斜坡的不稳定性可能导致大量污染物质移动到环境中；

⑦ 控制填埋场附近的表面径流；

⑧ 抵抗化学和化学等腐蚀；

⑨ 控制飞屑；

⑩ 覆盖层外观满足美学的要求。

危险废物填埋场的最终覆土层必须为植被覆盖提供结构支持。另外，矿业废物的覆土层除了要减少水的渗透外还要减少氧气的渗透。这是因为采矿废物的尾矿会和水、氧气发生反应，结果生成酸性的废水，这也是采矿工业所产生的严重环境问题。

填埋场的最终覆土层除了要满足公共健康、安全、美观和覆盖后场所使用等要求外，还必须提供长期的服务，避免和控制潜在的故障。

2. 典型覆盖系统的结构

(1) 植被支撑层

图 13-4 是一个典型覆盖系统的示意图。最上层是一个植被支撑层，这一层一般是由有机砂质土材料组成，用以维持植被的生长。植被层对于保证最终覆土层的性能起到重要的作用是：①减少侵蚀；②减少雨水的渗透；③提高土壤水分蒸发损失总量，使表层土壤吸收的水分返回到大气中，进一步减少了深层渗透。

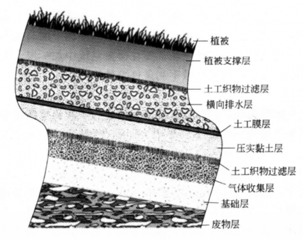


图 13-4　危险废物填埋场覆盖系统示意

然而在土地贫瘠地区，植被覆盖层很难建立和维持。作为一种替代方法，砂砾层可以用来保护填埋场。但是使用砂砾层的缺陷是雨水很容易渗入填埋场，同时砂砾层没有水分蒸发能力。

植被支持层同时起到保护层的作用。有时候使用不同的材料，以保护其下层抵御骤冷骤热交替、干湿交替、穴居动物和植物根基的影响。保护层同时能够贮存水分，保证后续土壤水分蒸发蒸腾作用的进行。

植被支持层的厚度一般不应小于 60cm，其土质应有利于植物生长和场地恢复；同时植被层的坡度不应超过 33%。在坡度超过 10% 的地方，须建造水平台阶；坡度小于 20% 时，标高每升高 3m，建造一个台阶；坡度大于 20% 时，标高每升高 2m，建造一个台阶。台阶

应有足够的宽度和坡度，要能经受暴雨的冲刷。

(2) 横向排水层

植被支持层下面是横向排水层，这一层是由能够自由排水的多孔渗水材料层、砾石材料层、土工网层或者其他土工合成材料层构成。布置这一排水层的目的是为了提高横向排水能力，排去由植被支持层渗人的水分。如果横向排水层布置的坡度适当，渗人的水分能够在这一层收集。横向排水层收集水分也降低了其下防水层的水头。横向排水层和植被支持层共同起作用保护下面的防渗材料层，使其免受干湿循环和骤冷骤热循环等环境压力。

横向排水层还可能包括管道和污水收集系统。土工织物过滤层可能布置在上层土壤和横向排水层之间。土工织物在起到分离植被支持层和横向排水层作用的同时，还起到过滤和减少材料迁移的作用。如果上层土壤的细微颗粒迁移到砾石层，那么上层土壤支持植被生长的能力就会降低，砾石层横向排水能力也会降低。土工织物层的存在有效防止了上层土壤细微颗粒堵塞排水层。

(3) 防渗层

横向排水层以下是一个或多个防渗层。这个防渗层是雨水渗透的最后一层屏障，防渗层的材料可以采用土工膜、土工合成黏土材料层、压实黏土或混合材料层等。

天然材料防渗层厚度不应小于 50cm，渗透系数不大于 10^{-7}cm/s；若采用复合防渗层，人工合成材料层厚度不应小于 1.0mm，天然材料层厚度不应小于 30cm。

危险废物填埋场中雨水渗透和渗滤液产生的速率不能超过渗滤液收集系统的收集能力。如果渗滤液的产生速率超过了渗滤液收集系统收集渗滤液的能力，那么渗滤液在填埋场中的情形就像浴缸中的水漫过了浴缸一样。在这种情况下，填埋场中的高水头将导致大量的污染物质迁移到填埋场外。因此，一般的填埋场都要在覆盖系统中加一层土工膜防渗材料层。渗滤液收集系统的设计收集能力应该满足最不利条件下的渗滤液产生量。

(4) 气体收集层

在防渗层下面是气体收集层，设计这一层的目的是为了收集填埋场中产生的气体，然后把它们排入空气。气体收集层的厚度不应小于 20cm，倾斜度不小于 2%，这一层通常是由多孔的砂或砾石材料加上气体收集管组成。

在气体收集层和上面的压实黏土防渗层之间可以布置一层土工织物过滤层，以防止堵塞气体收集管。填埋场中产生的气体除了挥发性有机物质和硫氢化物外还包括有机物质厌氧消化产生的二氧化碳和甲烷。气体收集系统一般由收集井、横向收集管、集管和泵组成。危险废物填埋场中有机物质的含量比城市固体垃圾填埋场中要少得多，因此收集气体作为能源回收不切实际。但有些气体不能随便排放，需要收集管理。

(5) 地基层

填埋场覆盖系统的最底层是地基层，布置这一层是为了调节填埋场表面垃圾铺设的不均匀和不稳定状况。地基层能够为填埋场覆盖层确定适当的轮廓，提高横向排水层的排水能力，减少水头。

覆盖系统可能应用土工网格材料层来加强覆盖系统结构的整体性。由于填埋场各部分的不均匀沉降是不可避免的，土工网格材料层的张力能够重新分布填埋场各部分的压力，减小不均匀沉降，更好地保持填埋场的完整性。

另外，在填埋场覆盖系统的植被支持层下面还可能包含一层生物屏障层。生物屏障层适宜铺设在土地较贫瘠的地方，以防止穴居动物破坏防渗层的完整性。在潮湿地区，这样的屏

障层可以防止植物的根基穿过防渗层。一般的生物屏障层由粗糙的谷粒状材料构成，如鹅卵石和粗糙的砂砾。

如果覆盖系统中的防渗层要同时起到防止氧气渗入、防止内部气体反渗透的作用，那么防渗层通常采用黏土材料。同时维持防渗材料较高的饱和度是十分必要的，这是因为气体在水中的迁移速率要比在大气中的迁移速率小得多。

三、地表水的控制

危险废物填埋场的建设改变了该场所的自然水文地理状况。在填埋场建设之前，地表水可能会流经该场所。地表水首先以地表径流的方式流入小溪，然后小溪再汇入形成大面积的水体。危险废物处置设备必须对地表径流进行控制，以防止地表水侵蚀填埋场并防止其在填埋场内沉积。如果有地表水流入填埋场，那么这部分地表水就会受到污染，地表水的流入增加了填埋场渗滤液的产生量，加重了处理后续渗滤液的负担。因此必须对地表水进行控制，图 13-5 揭示了地表水控制系统的部署状况。

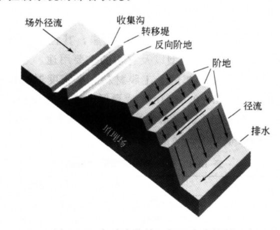


图 13-5　危险废物填埋场地表水控制示意

地表水控制的常规技术应该和危险废物处置设备的发展相结合。这些技术包括减少地表水进入填埋场操作区域的地表水导流和收集系统。导流技术包括筑堤引流、挖沟渠引流、梯田式倾斜引流和管道引流。通过对填埋场进行土工修整以及种植植被可以控制地表径流。填埋场区域通过种植植被可以提高土壤水分蒸发、蒸腾损失总量，减少地表水对填埋场区域的侵蚀，减少沉积水的迁移。表 13-1 总结了地表水控制技术以及它们的功能。成功的应用地表水控制技术可以确保填埋场以外区域的地表水不进入填埋场操作区域。

表 13-1　危险废物填埋场地表水控制技术

修筑梯田状沟渠	种 植 植 被	场外径流的转移和收集
重新修整表面以提高径流	提高土壤水分蒸发蒸腾损失量	减少地表径流进入填埋场
减少渗流/渗滤液的产生	防止根系穿透防渗层	疏导地表径流入滞留池
定期维护	需要维护	需要定期维护

填埋场封场以后，还需要继续对地表水进行控制。填埋场覆盖系统上产生的径流可以通过选择适当的覆盖材料和收集沟道并结合表 13-1 中的技术得到控制。填埋场的排水系统必须包括沉积井，沉积井可以捕获填埋场覆盖系统上的沉积水。

许多填埋场在地表水侵蚀和沉积方面都存在问题。一般来说，侵蚀作用主要是水的沉积

以及填埋场覆盖系统维护性能较差的结果。这就要求在设计中注意这方面的问题。

第四节　危险废物填埋场的施工材料

覆盖系统、衬里系统和渗滤液收集系统由不同的材料构成，本节将对使用的各种类型的材料进行重点描述。

一、土工膜

土工膜是一种工程聚合材料（土工合成物），这种材料从理论上讲是不透水的。土工膜可以由许多塑料材料制造而成，如丁基合成橡胶、聚氯乙烯、氯磺化聚乙烯（海普隆）、乙烯-丙烯橡胶［氯丁（二烯）橡胶］、聚乙烯（包括高密度聚乙烯和低密度聚乙烯）和聚氯乙烯（PVC）等。

由于危险废物填埋场应用的特殊性，土工膜必须满足一定的物理、力学、化学、生物和热稳定性等性能，见表 13-2。不同材料制成的土工膜，其性能和适用范围也是不同的。表 13-3 归纳了一些最常用的土工膜的类型以及它们的主要用途。通过对各种材料相容性和衬垫性质的研究，高密度聚乙烯是理想的土工膜材料。高密度聚乙烯膜的制造可以相对较厚，它的厚度可以达到 0.1in（1in=0.0254m）或更厚；在施工现场它的接缝处可以通过挤压、焊接技术等简单的方法连接起来。高密度聚乙烯材料具有很高的化学相容性，它对各种不同浓度不同种类化学品都有很好的抗腐蚀性能。

表 13-2　土工膜的基本特性要求

物理特性	力学性质	化学性质	生物特性	热稳定性
厚度	可拉伸性能	耐溶胀性	抗动物性能	高温性质
密度	缝合性能	化学兼容性	抗真菌	低温性能
水蒸气迁移状况	抗撕扯性能	抗臭氧性能	抗细菌性能	热膨胀性
溶剂蒸气迁移状况	抗冲击性能	抗紫外线性能		
	防穿孔性能			
	耐摩擦特性			
	在应力下的抗裂性			

表 13-3　常用土工膜的类型和性能用途

种　类	性　能　和　用　途
高密度聚乙烯(HDPE)	出色的抗化学腐蚀能力，广泛应用在城市和危险废物填埋场中
聚氯乙烯(PVC)	理想的填埋防渗材料，在臭氧和紫外线下会降解，不适用于输油管道
氯磺化聚乙烯，海普隆	经织物加强，抗化学腐蚀性好，不是很适用于输油和输溶液的管道
氯化聚氯乙烯	氯化的高密度聚乙烯，和上面一样具有很好的抗腐蚀能力
低密度聚乙烯(LDPE)	容易穿孔，难缝合，由于化学稳定性低，不能有效的包容垃圾
氯丁(二烯)橡胶	对油、风化、臭氧、紫外线具有稳定性，抗穿孔、磨损和机械破坏，较贵
弹性聚酯	对油、燃料和化学物质具有很好的稳定性
丁基橡胶	气体和蒸气的渗透率较低，具有热稳定性，能抵抗臭氧和风化，具有化学和蒸气稳定性，对动物和植物油具有稳定性；在碳氢化合物溶液中会膨胀；在水中稳定性超过 40 年
经弹性处理的聚烯烃	特殊用途
乙烯-丙烯橡胶	化学特性和丁基橡胶相似

二、土工织物

土工织物是具有一定渗透性能的土工合成材料，它有两种水力性质。

① 过滤，即用以去除流动液体中悬浮的固体颗粒；

② 排水，即使液体能够穿过织物面。

土工织物可由它们的生产方法定义为纺织织物和无纺织物。纺织土工织物具有较强的张力，它用来加固和保护砂砾层。无纺土工织物主要起到过滤和分离作用，它通常铺设在土工膜上面起到保护层的作用。

为满足危险废物填埋场长期操作的需要，土工织物的耐久性是至关重要的。耐久性包括紫外光稳定性、抗磨损性、化学稳定性、热稳定性和蠕变强度等。

实际工程中，除了必须考虑土工织物的化学稳定性外，一般不考虑织物其他几个方面的耐久性。这是因为它们埋在地下，不会受到紫外线照射，而不用考虑紫外光稳定性和抗磨损性。此外，土工织物在很大温度范围内都能保持稳定性，也就没有必要考虑其热稳定性。

三、压实黏土

在危险废物填埋场中，压实黏土作为防渗材料层已广泛应用在填埋场的衬里系统和覆盖系统中。这种土通常是由天然土、粉质黏土、砂土和黏质粉土组成。黏土层的目标是把水力传导系数控制在 1×10^{-7} 以下。

黏土防渗层的水力传导率取决于黏土的种类，包括黏土的矿物学性质、颗粒大小分布状况和可塑性。对于给定的黏土，它的水力传导系数也不是单一的。研究发现，压实黏土中水的含量对其水力传导系数影响很大，如图 13-6 所示，压实黏土的水力传导系数会随其水分含量的变化而变化。同一黏土在相同的压力条件下，由于水分含量不同其水力传导系数可以相差两个数量级。

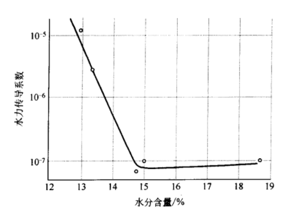


图 13-6　压实黏土中的水分含量对其水力传导系数的影响

降低和改善黏土的水力传导行为的途径有：

① 通过改变压实黏土的水分含量，可以使压实黏土得到良好的微观和宏观结构，降低其水力传导系数；

② 通过施加足够的压力破坏黏土颗粒结构，把小的颗粒改造成较大的颗粒，相对释放颗粒间的空隙，可以得到良好的黏土颗粒微观结构；

③ 在构建填埋场的防渗层时，每一黏土防渗层都应该较薄，但是尽量采用多层黏土

防渗。

四、土工合成黏土衬里层

土工合成衬里层（GCLs）是把土工合成材料和膨润土结合在一起的复合衬里。GCLs复合衬里可以把膨润土材料装订在两个土工织物层之间（可以是黏合、针脚式接合或者是穿孔压合）形成的，也可以把膨润土直接黏合在土工膜上。尽管土工合成衬里层很薄（一般为4～5mm），但是由于膨润土的存在，GCLs复合衬里的水力传导系数很低（一般小于5×10^{-9}cm/s）。设计中需要注意的问题包括倾斜稳定性以及膨润土与渗滤液的兼容性。和压实黏土层相比，由于GCLs的斜坡稳定性较好，一般认为GCLs比压实黏土层更适合用于填埋场最终覆盖层中。

第五节　危险废物填埋场的运营

危险废物填埋场投入运行之前，要制订一个综合运行计划，包括填埋场运行的操作规范和管理规程，填埋场监测和应急方案。不但要满足常规运行，而且要提出应急措施和防污染措施，以便保证填埋场的有效利用和环境安全。

一、危险废物填埋场运行管理的总体要求

1. 填埋场的功能区与进场管理

危险废物安全填埋场必须有足够大的可使用容积，保证填埋场建成后具有30年或更长的使用期，在使用期内能充分接纳所产生的危险废物。

危险废物安全填埋场必须按入场要求和经营许可证规定的范围接收危险废物。

填埋场应设置废物接收区、贮存区、预处理区、填埋作业区和生活管理区，按照不同区域所形成的不同车流、物流设置相应的道路功能规划，使整体布局合理，车流物流通畅。

进入填埋场的危险废物运输车辆需持有危险品运输许可证，进入时应配合人场管理员检查随同车辆的转移联单或废物处置委托书与车载废物的种类、数量、标记等是否一致，并进行过磅计量，接受指挥以保证运载废物以合适的方式卸在指定仓位。

在填埋场各区必须设有醒目的标志牌，指示正确的交通路线。标志牌应满足GB 15562.2—1995《环境保护图形标志-固体废物贮存场》的要求。

2. 全过程监控

危险废物安全填埋场应实施转移联单制度，转移联单与进场的废物同时送交，核对无误方可接收。

废物产生者应当提供一份物质安全资料表（MSDS），并注明废物详细物化性质和应注意安全事项。产生者不能提供废物详细而准确情况或对危险废物的成分性质有疑问的，应当对废物进行分析测试。

填埋场管理单位应建立有关填埋场的全部档案，从废物特性、废物倾倒部位、场址选择、勘察、征地、设计、施工、运行管理、封场及封场管理、监测直至验收等全过程所形成的一切文件资料，必须按国家档案管理条例进行整理与保管，保证完整无缺。

填埋场应建立健全的日常运行管理档案，从废物进场开始详细记录废物来源、进厂日期、批号（填埋场入场编号）、危险废物种类编号、数量、性状、主要有毒有害成分、浸出液浓度、贮存仓位，稳定化预处理日期、方法和效果，最终填埋日期、具体填埋位置等全过

程跟踪服务记录，并在各交接岗位验收签字。

填埋场应建立监测分析资料档案，详细记录每批进场废物跟踪分析数据，每日渗沥液处理量，处理前后污染物浓度，地下水、地表水。大气样品环境监测点位的定期监测分析数据等。

二、填埋场危险废物的准入标准

根据危险废物填埋场运行管理的总体要求，危险废物安全填埋场必须按人场要求和经营许可证规定的范围接收危险废物。

1. 可以直接进场的废物

① 根据《固体废物　浸出毒性浸出方法》和《固体废物　浸出毒性测定方法》测得的废物浸出液有一种或一种以上有害成分浓度超过《危险废物鉴别标准　浸出毒性鉴别中的标准值》并低于表 13-4 中的允许进入填埋区控制限值的废物；

表 13-4　危险废物允许进入填埋区的控制限值

序号	项　　目	稳定化控制限值/(mg/L)	序号	项　　目	稳定化控制限值/(mg/L)
1	有机汞	0.001	8	锌及其化合物(以总锌计)	75
2	汞及其化合物(以总汞计)	0.25	9	铍及其化合物(以总铍计)	0.20
3	铅(以总铅计)	5	10	钡及其化合物(以总钡计)	150
4	镉(以总镉计)	0.50	11	镍及其化合物(以总镍计)	15
5	总铬	12	12	砷及其化合物(以总砷计)	2.5
6	六价铬	2.50	13	无机氟化物(不包括氟化钙)	100
7	铜及其化合物(以总铜计)	75	14	氰化物(以 CN^- 计)	5

② 根据《固体废物　浸出毒性浸出方法》和《固体废物　浸出毒性测定方法》测得的废物浸出液 pH 值在 7.0～12.0 之间的废物。

2. 需经预处理后方能入场的废物

① 根据《固体废物　浸出毒性浸出方法》和《固体废物　浸出毒性测定方法》测得废物浸出液中任何一种有害成分浓度超过表 13-4 中允许进入填埋区的控制限值的废物；测得的废物浸出液 pH 值小于 7.0 和大于 12.0 的废物；

② 本身具有反应性、易燃性的废物；

③ 含水率高于 85%的废物；

④ 液体废物。

3. 禁止填埋的废物

① 医疗废物；

② 与衬层具有不相容性反应的废物。

三、危险废物填埋场的操作要求

应当制定填埋场废物分区填埋原则，使不相容的废物分区填埋，分区的顺序应有利于废物运输和填埋，使每个填埋区能在尽量短的时间内得到封闭。对所有填埋单元的具体位置应设置对应的编号，以确定填埋物的具体位置，如填埋坑号、层次、排位和座位，便于日后管理。每个工作日都应有填埋场运行情况的记录，应记录设备工艺控制参数，入场废物来源、种类、数量，废物填埋位置及环境监测数据等。

填埋运行初期，应特别注意操作车辆对衬垫层的影响，尽可能减少衬垫上的车流量，所

填入的第一批废物应当避免带入尖锐硬物，使衬垫层遭受破损。对于刚性结构填埋仓使用散装投入和机械压实的填埋工艺，对于柔性结构的填埋单元使用堆放、压实、覆土的填埋工艺。

散状废物入场后要进行分层碾压，逐步填高，在底下填埋仓用推土机或夯实机压实至堆积密度达1.5，在柔性上层填埋单层压实厚度为1.0～1.5m，中间覆盖厚度为0.1～0.2m的土层。

填埋工作面应尽可能小，应当沿填埋单元的长轴方向填埋，并使其得到及时覆盖；废物堆填表面要维护最小坡度，一般为1∶3（垂直∶水平）。

危险废物安全填埋场的运行不能暴露在露天进行，必须有遮雨设备，以防止雨水与未进行最终覆盖的废物接触。

填埋操作人员，应参加内部岗位培训，合格后上岗。

四、填埋场污染控制要求

严禁将集排水系统收集的渗滤液直接排放，必须对其进行处理并达到GB 8978《污水综合排放标准》中第一类污染物最高允许排放浓度的要求及第二类污染物最高允许排放浓度标准要求后方可排放。

填埋场渗滤液不应对地下水造成污染。填埋场地下水污染评价指标及其限值按照GB/T 4848《地下水水质标准》执行。危险废物填埋场废物渗滤液第二类污染物排放控制项目为pH，悬浮物（SS），五日生化需氧量（BOD_5），化学需氧量（COD_{Cr}），氨氮（NH_3-N），磷酸盐（以P计）。

地下水监测因子应根据填埋废物特性由当地环境保护行政主管部门确定，必须具有代表性，能表示废物特性的参数。常规测定项目为浊度，pH，可溶性固体，氯化物，硝酸盐（以N计），亚硝酸盐（以N计），氨氮，大肠杆菌总数。

填埋场排出的气体应按照GB 16297《大气污染物综合排放标准》中无组织排放的规定执行。监测因子应根据填埋废物特性由当地环境保护行政主管部门确定，必须具有代表性，能表示废物特性的参数。

填埋场在作业期间，噪声控制应按照GB 12348《工业企业厂界噪声标准》的规定执行。

第六节　填埋场的封场与维护

当填埋场或其主体部分无法再填入固体废物时，必须封场。封场指的是运营人对填埋场的长期管理以及将填埋场作为其他用途的行为。危险废物填埋场封场以后应该减少或消除污染，防止有害组分进入地下、地表水体和大气环境中，为生态环境和人类健康提供保障。

一、封场过程

封场计划是填埋场封场工程的重要内容。封场计划包括确认最终场址的地形计划；准备最终场址的排水计划，明确覆盖材料的来源；准备植被覆盖和景观设计；说明主体运行部分的关闭程序；说明场内设施发展的工程计划。封场前三个月必须进行如下方面的工作：完成最终排水控制设施和结构；完成气体导出系统，渗滤液控制系统和监测系统；设立沉降板和其他设备以检测沉降；设立最终覆土系统和植被覆盖。

二、封场计划

封场计划包括很多内容，如对封场方法、规范以及封场过程的全面描述等。计划应确定填埋场生命周期中的最大废物容量。所有危险废物填埋场均应有一份完整的书面封场计划。计划应明确在填埋场生命周期的任何阶段，部分封场或最终封场所需采取的措施。封场计划至少应包括如下内容。

① 描述各危险废物处理设施将如何关闭。

② 描述设施的最终关闭将如何进行。这部分将明确，在设施的生命周期中不关闭部分的运行所应达到的程度。

③ 估计设施生命周期中危险废物的最大存储量，具体描述部分封场和最终封场时应采取的措施，包括去除、运输、处理、存贮或处置所有危险废物等的方法，并明确在可行情况下场外危险废物处理的类型。

④ 具体描述部分封场和最终封场过程中，去除或治理所有危险废物残余物和容纳系统中受污染的装置，结构和土壤等。其中包括清理装置和去除受污染土壤的过程，对周围土壤取样和测试的方法，以及决定达到封场标准的治理程度的尺度。

⑤ 具体描述为了达到封场标准，部分封场和最终封场而应采取的其他行动，包括地下水监测、渗滤液收集以及进出场径流的控制等。

⑥ 各危险废物处理单元和设施的最终关闭日程表。日程表至少应包括关闭各危险废物处理单元总共需要的时间，以及跟踪部分封场和最终封场过程中干涉封场活动所需的时间(如估计处理处置所有存贮的废物所需的时间和最终覆土所需的时间)。

⑦ 除了明确最终覆土系统之外，封场计划还必须设计最终气体控制系统和地下水监测系统，并且拟订一份达到封场标准的活动日程表。这包括地下水的长期保护和地表的全面护理。

⑧ 封场计划的最后一部分是估算封场费用。这将用于决定资金组成，以保证封场时资金的来源。

三、长期维护

长期维护指封场后日常的维护、保养和封场后的监测。长期维护措施可能持续 30 年。它包括最终覆土的日常保养、渗滤液的继续收集和处理、地下水的监测（包括意外情况的监测)、气体迁移和排放控制等。

1. 渗滤液水头监测

危险废物填埋场成功封场以后，就需要对整个填埋系统进行监测。填埋场系统的监测包括填埋场内渗滤液水头的监测，以排除澡盆效应。如果填埋场内沉积渗滤水和渗滤液产生的速率超过渗滤液收集系统收集渗滤液的能力，填埋场内渗滤液的水平就像在澡盆里面装满水一样。这样高的水头会导致大量污染物质迁移到填埋场之外。渗滤液水头监测系统将为填埋场提供有价值的信息，便于尽快发现各种问题，并迅速采取相应的修复行动。

2. 覆盖系统的完整性

填埋场封场后另一个需要考虑的问题是如何保持覆盖系统的完整性。比如说，穴居动物在填埋场覆盖系统上挖洞就会破坏覆盖系统的完整性。大量沉积水侵蚀斜坡也可以破坏填埋场的完整性。覆盖层上面植被的根系不能很长，以免根系破坏填埋场覆盖系统的完整性。

3. 地下环境监测

对地下水和地下环境进行监测是填埋场封场和封场后维护的一个必要组成部分。同时要

求在饱水地带设置监测井以及在非饱水地带设置测渗计。在适当的地点对地下水进行取样和分析以及安装监测井可以检测填埋场下面的地下水受污染的情况。

4. 大气环境监测

填埋场封场后对大气环境进行监测也是必要的。根据危险废物填埋污染控制标准，污染源下风方向应为主要监测范围；超标地区、人口密度大和距工业区近的地区应加大采样点密度。填埋场运行期间，应每月取样一次，如出现异常，取样频率应适当增加。

5. 地表水和沉降

排水控制系统通常会导致特定区域的侵蚀加速。排水控制结构的不均匀沉降限制了它们的用途，并可能导致暴雨时无法及时排走雨水。在发现侵蚀问题或排水控制结构需要修理时，应立即实行正确的维护方案以防止情况的进一步恶化。

根据危险废物填埋污染控制标准，地下水监测井布设应满足下列要求。

① 在填埋场上游应设置一眼监测井，以取得背景水源数值。在下游至少设置三眼井，组成三维监测点，以适应于下游地下水的羽流几何型流向。

② 监测井应设在填埋场的实际最近距离上，并且位于地下水上下游相同水力坡度上。

③ 监测井深度应足以采取具有代表性的样品。

第十四章　危险废物综合处理处置运营体系

危险废物综合处理处置运营体系包括危险废物处理处置方案的选择、处理处置设施的规划、处理处置设施的运行三方面。

第一节　处理处置方案的选择

危险废物的处理处置方案的选择即要考虑所针对的不同的处理处置对象，同时还要考虑处理处置方法的优先顺序。如表 14-1 所示。

表 14-1　危险废物处理处置主要方法和优先选择顺序

顺序	主　要　方　法	顺序	主　要　方　法
1	源头减量	4	能量、有用物质的回收
2	分离和减量（脱水、浓缩等）	5	处理（化学、物理、焚烧、生物、固化等处理）
3	作为原料循环使用	6	安全的最终处置（填埋）

针对实际中各种不同种类的危险废物，目前至少存在 50 余种不同的危险废物处理处置技术。中国对于危险废物的处理方法大致可分为填埋、焚烧、解毒和综合利用。表 14-2 所示为中国危险废物名录中各种废物的处理处置方法。

表 14-2　各种危险废物的处理处置方法

废　物　类　别	填埋	焚烧	解毒	综合利用	废　物　类　别	填埋	焚烧	解毒	综合利用
HW01 医院临床废物	○	○			HW14 新化学品废物	○	○	○	
HW02 医院废物	○	○			HW15 爆炸性废物			○	
HW03 废药物、药品	○	○			HW16 感光材料废物		○		○
HW04 农药废物		○			HW17 表面处理废物	○		○	○
HW05 木材防腐剂废物		○			HW18 焚烧处置残渣	○		○	
HW06 有机溶剂废物		○		○	HW19 含金属羰基化合物废物		○		
HW07 热处理含氰废物	○		○		HW20 含铍废物	○		○	○
HW08 废矿物油		○		○	HW21 含铬废物	○		○	○
HW09 废乳化油		○		○	HW22 含铜废物	○		○	○
HW10 含多氯联苯废物		○			HW23 含锌废物	○		○	○
HW11 精(蒸)馏残渣		○			HW24 含砷废物	○		○	○
HW12 染料、涂料废物		○			HW25 含硒废物	○		○	○
HW13 有机树脂类废物		○		○	HW26 含镉废物	○		○	○

续表

废物类别	填埋	焚烧	解毒	综合利用	废物类别	填埋	焚烧	解毒	综合利用
HW27 含锑废物	○		○	○	HW38 有机氰化物废物		○		
HW28 含碲废物	○		○	○	HW39 含酚废物		○		
HW29 含汞废物	○		○	○	HW40 含醚废物		○		
HW30 含铊废物	○		○	○	HW41 废卤化有机溶剂		○		
HW31 含铅废物	○		○	○	HW42 废有机溶剂		○		○
HW32 无机氟化物废物	○		○	○	HW43 含多氯苯并呋喃类废物		○		
HW33 无机氰化物废物	○		○	○	HW44 含多氯苯并二噁英废物		○		
HW34 废酸			○	○	HW45 含有机卤化物废物		○		
HW35 废碱			○	○	HW46 含镍废物	○		○	○
HW36 石棉废物	○		○		HW47 含钡废物	○		○	○
HW37 有机磷化合物废物		○							

注：○表示废物适合采用所列方法处理。

危险废物处理处置方案根据所在地区的危险废物的种类往往综合几种处理处置技术。典型的危险废物综合处理处置方案（如图 14-1 所示）可以分为以下几个部分。

① 回收利用：回收材料再生产产品（如溶剂、油类、酸或金属等）；将废物作为燃料（如水泥窑等）。

② 废物处理：使用各种物理、化学、热或生物处理手段，改变废物的物理或化学特性，或降解、破坏废物的结构。

③ 土地处置：是指永久性地将废物置于地下或土地表面。美国 RCRA 法规要求废物的最终填埋必须达到土地处置限制（LDR）规定的标准。

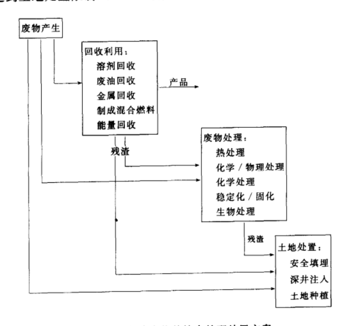


图 14-1　危险废物的综合处理处置方案

一、回收

危险废物中诸如溶剂、废油、废酸、金属等废物存在回收再生的价值。将这样的废物进行合理的回收利用，不仅可以使危险废物得到处理，而且可以节省成本、提高资源的利用率。

1. 溶剂的回收

溶剂回收是指从废溶剂中分离出污染物，并重新制成溶剂或低级产品（如香蕉水）。这一工艺被广泛应用于处理含卤素的溶剂。

蒸馏法（间歇式、连续式、蒸汽式）是被大多数商业溶剂生产厂采用的一种溶剂回收工艺。它一般可以回收75%的废溶剂。但是蒸馏工艺中仍会产生液体类的或污泥类的蒸馏残留物（如釜底沉积物），这些残留物属于危险废物。

溶剂能否采用蒸馏法来回收主要取决于溶剂中不同的有用组分的沸点和含水量。废溶剂越稀，其回收的经济价值越小。

其他的溶剂回收技术有过滤、简单蒸发、离心过滤和汽提等。

2. 油类的回收

润滑油再生是指使用过的润滑油经过回收可以制成再生产品。其产品质量基本上同原来的润滑油的质量相同。但回收的油类不包括被用来制造混合燃料的油类。

废油再生主要有两种方法：一种是酸/黏土法，另一种是蒸馏法。由于前一种方法会产生大量的含酸的油性黏土残渣，因此通常采用的是蒸馏法。

3. 酸的再生

酸回收一般指将未反应的酸从废酸（如钢铁厂产生的废酸洗液）中分离出来的工艺。

酸回收有两种主要方法。一种方法是冷却硫酸溶液来使溶液中铁的化合物沉淀并分离，从而回收硫酸，钢铁厂一般采用这种方法。另一种方法是焙（煅）烧法。废酸液被喷射入喷淋式焙烧炉中，在炉中废酸洗液被加热到产生铁氧化物和氯化氢气体，从炉上部排出的气体中可以将氯化氢分离出来，再用于生产。

4. 金属回收

金属的回收技术大体分为火法冶金和湿法冶金。

火法冶金是利用金属融化和蒸发温度的不同，在高温下分离金属的方法。热量一般由焙烧或熔炼过程提供。湿法冶金技术是采用如离子交换、电渗析、反渗透、膜过滤、吸附、污泥沥滤、电解、溶剂汽提和沉淀等方法从液体废物中提取金属物质。非液体废物也可以采用湿法冶金，但首先要溶解废物。

5. 制成混合燃料

废物衍生燃料是将废油、废溶剂和蒸馏底物同高热值的废物或含碳、含燃料油的废物混合后制成的。废物特别是废油，常常需要进行预处理来除去沉淀物、水等物质，这可以达到分离和脱水的目的，使燃料热值提高。制造混合燃料的工艺比较简单，具有良好的发展前景。

6. 共焚烧

在一些采用特殊型号的回转窑的工业企业（如水泥厂、混凝土厂）中经常采用共焚烧工艺来处理处置废物。这一工艺是通过将危险废物作为初级燃料和原料与其他原料混合后一起进行焚烧，从而达到回收废物中的能量和破坏废物结构的目的。如在水泥生产中，利用水泥窑 1400～1700℃的高温和较长的停留时间，可以获得很高的有机危险废物的破坏率。

二、废物处理

通过资源的回收利用可以减少一些危险废物的危害，但是还存在不能回收利用的危险废物。这类危险废物必须进行脱毒和中和等处理。通常，根据废物不同的物化性质，所选用的处理手段也各异。图 14-2 为各种危险废物的处理方法的示意图。

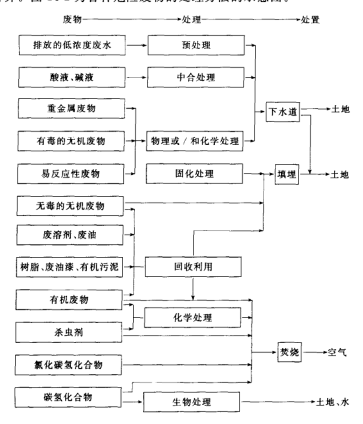


图 14-2 废物处理方法

危险废物的处理方法可以归纳为热处理、化学/物理处理、化学处理、稳定化/固化处理和生物处理。

三、土地处置

土地处置是危险废物的最终处置手段，主要有填埋、深井注入和土地种植。

1. 安全填埋

危险废物的安全填埋主要是处理焚烧处理、生物处理、化学和物理处理中产生的残渣，也可以处理经过固化的废物。安全填埋主要的问题是渗滤液的处理。当有些危险废物被直接进行填埋时，其含有的毒性物质随废物产生的渗滤液流入土壤并有可能污染土地及地下水。所以填埋场有时被当作污染设施对待，对于封场的填埋场仍然要求永久性维护和监测。

2. 深井注入

深井注入是将液体废物注入较深的且多孔的安全地层里。容纳废物的深井要位于饮用水层以下并且有不透水层相隔开。

3. 土地种植

土地种植是让废物和土壤结合后当作土壤的肥料。土壤中的微生物可以降解废物中的有机部分。不过在美国，EPA 已经禁止使用这种处理方法了。

第二节　处理处置设施的规划

危险废物的处理、贮存和处置设施是整个危险废物管理体系中重要的一个环节。通常，危险废物处理处置设施要求必须具有以下几点功能。

① 处理：具有处理废物的方法、技术和工艺。

② 贮存：危险废物能够暂时存放一段时间。最终，还要进行处理、处置或运输到其他地方贮存。

③ 处置：固体废物或危险废物以排放、堆积、注入、倾倒、溢出、泄漏等任何方式进入土地和水体。

一、集中处理处置的形式

集中处理处置的具体形式是根据所要处理的危险废物的种类、特性、产生量等进行确定的。《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》中只是对处理处置形式作了原则性的规定。

一般，集中处理处置主要有两种形式。一种形式是“以大带小”的方式，就是发挥各企业现有的处理处置设施的作用，使各企业自建处理处置设施，在处理处置本单位的危险废物的同时，依规定条件将自己剩余的处理处置能力和设施向其他单位开放，接受并处理处置其他单位与自己的处理处置条件和能力相配的危险废物。

另一种是区域性集中处理处置方式，就是建设区域性专业性的处理处置设施，把分散的危险废物，按不同种类、特性和要求集中在一起进行处理处置。比如，对于处理难度大、成本高、具有持久环境风险的废物如含有多氯联苯的废物就要实行全国或大范围的集中处理处置；对于不易运输、不易贮存、具有传染性、易燃、易爆性的废物如医疗废物，实行地级市以上区域的集中处置。

二、处理处置规划的设计

一个完整的较大型的处理处置设施的设计应该包含以下几点。

① 选址。由于设施处理的是危险废物，所以在选址时必须保证设施的排放物和可能发生的意外事故不会对周围的环境和居民产生不利的影响。

② 设计原理。处理处置设施把包括化学处理、焚烧、土地处置和其他一些处理方法按照一定的顺序合理地进行规划。图 14-3、图 14-4 为典型的危险废物处理处置设施的规划图。

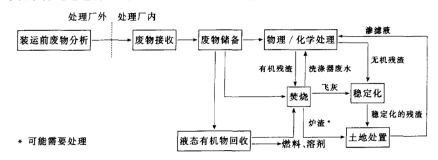


图 14-3　处理处置流程

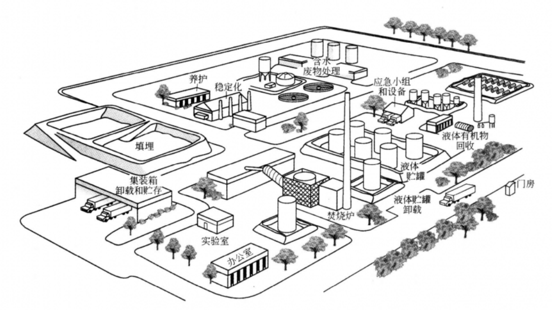


图 14-4 处理处置设施立体布局

③ 工艺描述。对废物的整个处理处置工艺过程进行较为详细的描述。

④ 场地排水和泄漏控制。处理处置设施周围要设计有收集泄漏液的排水沟，并与集水池相连。在发生泄漏事故时，可以对事故区域进行冲洗和清理，所产生的废水进入集水池等待处理。

⑤ 辅助设施。处理处置设施还应设有日常管理用的办公室等设施。

第三节 处理处置设施的运行

危险废物处理处置设施的运行体系包括五个子系统：装运前的废物分析、废物接收、废物贮存和预处理、废物处理、残渣的管理。另外，所有过程都是在许多特别措施下运行的，这些特别措施将在后面详细说明。

一、装运前的废物分析

废物的分析报告对于任何危险废物处理处置设施是一份至关重要的文件。这份报告确定了每一种废物要分析的指标，采用的抽样和分析方法，以及分析周期。同时废物分析还具有以下作用：

① 在废物处理许可和处理处置能力方面确定处理处置设施是否可以接收废物；

② 确定废物的危害性以采取相应的安全措施来防止事故发生；

③ 确定废物的物理特性和化学结构用来选择有效的废物处理和处置方法；

④ 在废物到达处理处置厂时选择鉴定指标进行检测，保证所有装运来的废物的种类同特性报告提供的一致；

⑤ 提供废物处理处置的成本估算。

所以在处理处置设施处理、贮存或处置废物以前，必须对废物特性进行分析（包括对废物样品的详细的物理和化学分析），而且这份完整的特性报告必须要在废物装运前提供给处

理处置厂。

二、废物接收

通常，废物是用车辆（如装运液体的油罐车、装运污泥的集装箱车和装运被污染土壤的土方车等）装运到处理处置厂的。在接收废物时，处理处置厂要签收一份废物清单并将其复印件送回到废物产生者处。在这一点上，废物产生者、运输者和处理处置厂要共同承担相应的责任。这样，完成装运前的废物分析和将废物列入装运计划表就变得相当重要了。因为如果装运来的废物没有事先列入装运计划表或其提供的文件记录有错误，那么处理处置厂可能拒绝装运车辆的进入，这种情况就是所谓的废物的违法倾倒。

获准入厂的装运车辆首先进入废物接收站。在接收站所有的废物包装要被检查，装运车辆要称重，废物样品被收集起来用于检测鉴定指标。由于废物可能是多相和多状态混合的或采用高度污染的包装，这给采样带来了困难。所以每个接收站必须要有相应的措施来保证采样过程的正常进行。采样后，样品在实验室中进行分析检测。

在检测通过后，装载车辆才能进入卸载区卸载废物。空车要再次进行称重，然后方可离厂。

在卸载区中一般设有特殊的装置来处理因为装运废物的集装箱泄漏或废物发生固体化反应而无法卸载等情况。车辆在离厂前还可能被要求进行清洗来去除残留在车内的废物，产生的清洗液被当作危险废物来处理。

三、废物储备

卸载了的废物被送入贮存处，贮存的容器可以是贮存液体废物的水池、贮存固体和污泥的料斗、贮存集装箱的仓库等，这些废物的储备容器要具备下列功能。

① 在处理处置废物前安全地贮存废物；

② 当处理处置系统暂时无法处理废物时，在一段时间内作为废物的堆放场所；

③ 当需要时，可以成为废物混合、融合、再包装的设施；

④ 允许在处理过程前向废物加入预处理试剂。

安全性是这一子系统运行最为重要的因素。一方面，要采取消防措施提高废物贮存的安全性。例如某些危险废物的容器必须要有自动报警设备和喷淋装置。处理处置厂不但要准备足够的水来应付火灾，也要准备措施对付会同水反应的废物。

另一方面，是考虑相容性。相容性包括：①废物和装载容器的材料的相容性（如某些溶剂不能用塑料的集装箱装载）；②废物同其他废物的相容性（如装载含氰废物的集装箱不能同含酸废物放在一起）。

相容性是废物安全贮存的关键因素。不相容的废物要用合适的材料组成的集装箱装载，并且分开放置。如果放在一起，当发生泄漏等事故时，不相容的废物会混合而发生反应。有些时候可能造成火灾或爆炸或产生有毒的火焰或气体。

四、废物处理

当废物还处在储备阶段时，废物处理计划就被制定出来了。这一计划包括废物运送、必要的预处理、废物处理方法（可以是间歇式的也可以是连续式的）和进料速率等。

处理方法不但取决于废物的种类，而且还取决于废物的物理和化学特性等诸多因素。图 14-5表明了废物的基本特性对于处理方法选择的影响。

目前，许多废物处理处置设施采用联合处理的方法处理危险废物。不同的处理工艺被结合成一个整体，从而提高了处理的效果和效率。图 14-6 就是一个完整的联合处理工艺示意图。大多数的处理处置厂仅仅是采用了其中的一部分工艺。

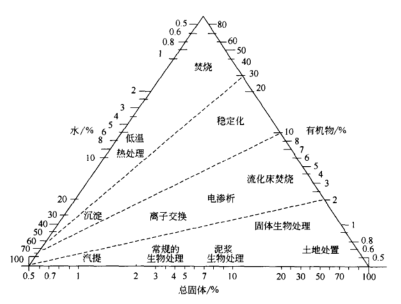


图 14-5 废物物理、化学性质对处理方法选择的影响

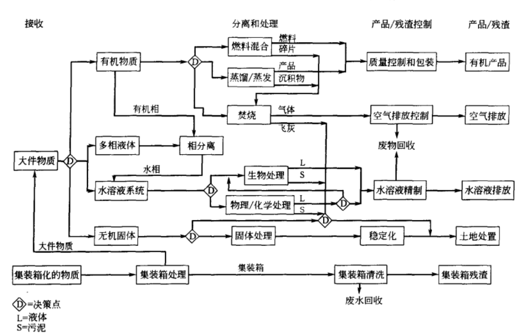


图 14-6 完整的危险废物处理工艺

在废物处理工艺运行过程中，处理处置厂要仔细地监测处理过程的运行，以保证处理过程取得希望的效果。监测方法通常有仪器检测、人员观察以及化学分析。数据跟踪的跟踪内容包括计算机的数据、图表的数据和人工记录的日志等。

五、残余物的管理

任何一个废物处理工艺都会有废气、废水和残渣的排放。这些残余物也需要进行合适的

管理。例如洗涤器处理焚烧炉尾气所产生的酸性废水就需要处理；焚烧炉产生的飞灰和炉渣需要进行处理或最终填埋处置。

然而，不仅仅是处理工艺才产生残余物。如从储备阶段产生的泄漏物要求被作为残余物进行管理；打开集装箱的过程中所排出的烟雾也作为残余物进行收集和处理。

对于具有较完整设施的处理处置厂可以就地处理这些残余物，而设施单一的处理处置厂就必须要将残余物收集并运到其他处理厂处理处置。

六、特殊措施

危险废物处理处置厂需要采取许多特殊安全措施来保证每天的正常运行。较完整的处理处置厂的措施要比单一的处理处置厂的措施复杂得多。但是无论是怎样的处理处置厂，下列措施是必须的，安检措施、检测和维护措施、事故防范措施、应急方案、员工培训、安全措施、监控措施、报告制度、数据跟踪制度、审计制度。

1. 安检措施

处理处置厂采取安检措施是要防止人为的故意破坏和有人无意的闯入。他们可能因接触危险废物而受伤、破坏设备、造成非法倾倒等情况。许多厂通过雇佣安检人员、实行封闭管理、控制出入口、安装红外线报警装置、设立警告标志和 24h 监控等来保障处理处置厂的安全。

2. 检测和维护措施

处理处置厂需要定期和全面地对其设备、仪器及其他装置进行检测以及进行正确的维护。这样要在检测前准备一份检测项目的清单、一份检测计划和估计可能会遇到的问题。检测的项目应包括检查处理设备、贮存区域、应急设备、监测设备和安检仪器等。基本的检测内容包括对设备故障、结构老化程度、操作人员的错误、可能释放危险废物组分的排放等的检查，一些重要的部分应该每天检查。

3. 事故防范措施

落实事故防范措施可以使诸如火灾、爆炸、泄漏以及意外的、紧急的危险废物泄漏等事故减小到最小程度。采取事故防范措施首先要作风险评价，来确定危险的和潜在的事故。风险评价应该分别指出哪些是普通的活动和哪些是较易产生事故的废物处理操作。这样才能够制定防范措施以及当事故发生时能够作出相应的反应。例如火灾就是主要防范的事故之一，采用警报、火灾控制装置、足够压力的水、训练有素的消防人员是很重要的，同时也要为消防设备的移动留出合适的通道。当然，前面提到的检测和考虑废物的相容性对于防范事故也很重要。

4. 应急措施

当事故发生时，处理处置厂应该启动早已准备好的针对火灾、爆炸或其他事故的应急措施。应急计划还要有和地区警察局、消防局、医院和其他一些社会应急机构之间取得联系的计划，同时要制定人员撤离的方案。

平时的演习相当重要。应该指定一个人员为应急协调员并在落实应急计划中起领导作用。

5. 员工培训

处理处置厂应该培训其员工，使他们有效和安全地工作并且在紧急事件中知道该如何采取行动。培训通常包含课程教育和平时工作中的指导，每一个工作岗位的培训内容应该包括其责任和义务的描述、必要的内容介绍和连续的培训计划、一段时间（通常为一年）后的复

习计划。

6. 监控措施

环境监测是采集环境介质的样品，检测其中可能进人的危险物质的特殊措施，它是各种措施中较为重要的措施之一，主要目的是确定潜在的问题防止它们危害人类和环境。适时的检测可以为潜在的影响的警报和有效的扑救措施的落实提供充分的时间。一般比较重要的检测点是用来贮存废物的深井和土地处置设施以及在处理处置厂周围重要地点的空气监测站点。监测的内容还可以包括地表水、员工（如血样）、呋喃物质等的监测。

7. 法规的修改

法规的修改可被看成是一个独立的措施，它是整个处理处置设施的基本动力。不断进行改进的法律法规对处理处置设施的运行具有相当大的影响。它促使处理处置设施完全依照环境法规管理危险废物。

8. 审计制度

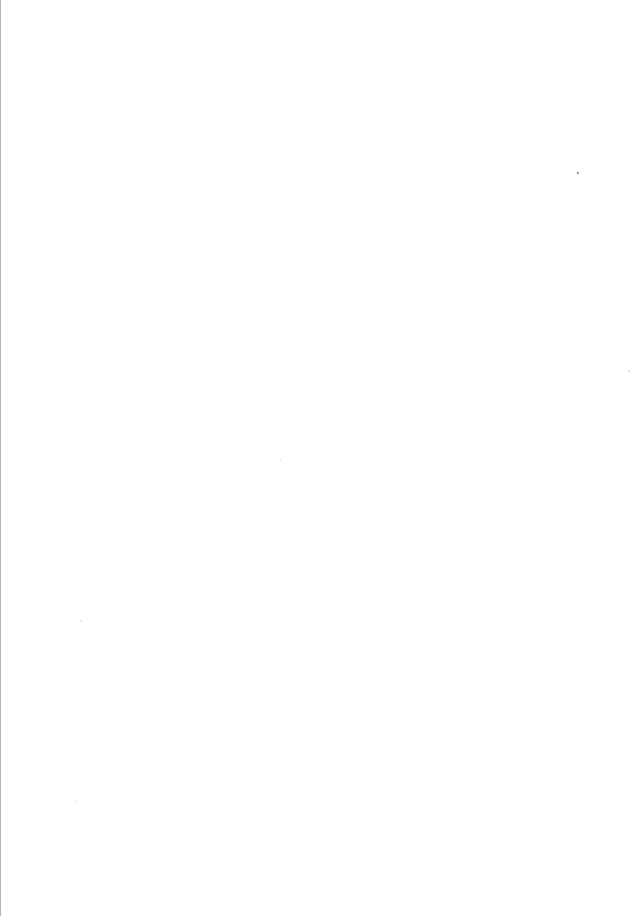
审计制度的制定是为了有效地保证设施的操作人员遵守各种操作标准、最优的管理方法和法规。在美国，会有各种不同的组织从多种方面对处理处置设施进行定期的检查和审计。例如联邦和各州的环保局会检查工厂是否依法生产；废物的产生者会请专人对设施进行审计以确保其管理方法不会给产生者带来问题；一些处理处置厂还允许本地区的居民组织来厂参观；处理处置厂的合作单位也会定期派人来进行审计。同时外部的审计还促使有的工厂建立其内部审计制度，保证危险废物的管理合法有序。

七、封场

封场是指当填埋场或其主体部分不再接收废物时，对设施进行封闭的操作。其目的是保证关闭的处理处置设施对环境和人类健康产生的危害风险降到最小；保证对关闭的处理处置设施所要求的封场后的维护减到最小。

土地处置设施的封场，由于废物是留在设施内，所以要求对设施进行必要的最终覆盖，以及落实封场后关于渗滤液管理、监测、维护、安全和其他措施的长期（一般为 30 年）的计划。

第四篇　受损场地的生物修复



第十五章　受损场地的生物修复

以往的工业以及废物处理活动，污染了大量的土壤和地下水资源。美国已有 60000 块场地被认为可能对人类健康或环境具有潜在危害，英国约有 100000 块场地亦已被污染。在努力保护环境避免进一步恶化的同时，修复受损场地是人类必须面对的问题。近年来各国科学家已经成功地研究开发出可用于治理被大面积污染的受损场地的修复技术。

许多自然环境都存在微生物和植物降解净化有毒有害污染物的自发过程。但是，自然条件下，由于溶解氧不足、营养缺乏和高效降解微生物生长缓慢等限制因素，微生物自然净化速度很慢。为此，人们设想在自然的环境下通过某些工程手段以强化污染物降解的自净作用，使污染物在被污染的河道、海洋、地下水、土壤中得以降解、净化。生物修复（bioremediation）技术就是在这种历史背景下被开发，并在最近一二十年得到迅速发展的一项污染治理工程技术。

第一节　受损场地修复概述

受损场地的修复，就是运用生物、化学和物理的方法减少和消除有毒有害污染物对人类健康和环境的危害。针对不同的污染物和不同的环境条件，这些生物、物理、化学过程具有各自重要的作用。化学和物理作用有：①紫外光照射可以分解土壤表面的憎水化合物，如多环芳香烃（higher PAHs）；②低分子化合物（如 BTEX、萘、甲基萘）可通过挥发作用达到减量的目的；③水解反应可以转化的有机化合物，如杀虫剂、氨基化合物、三氮杂酚、氨基甲酸盐、硫代氨基甲酸盐、腈、酯、苯脲。

然而受污染的环境中有机物除小部分是通过物理、化学作用被稀释、扩散、挥发及氧化、还原、中和而迁移转化外，主要是通过微生物的代谢活动将其降解转化的。利用生物特别是微生物降解有机污染物，从而去除或消除环境污染的受控或自发进行的过程称为生物修复。生物修复可以消除或减弱环境污染物的毒性，可以减少污染物对人类健康和生态系统的风险。这项技术的创新之处在于它精心选择、合理设计操作的环境条件，促进或强化在自然条件下本来发生很慢或不能发生的降解或转化过程。生物修复起源于有机污染物的治理，近年来也向无机污染物的治理扩展。

同物理、化学修复方法相比，生物修复技术具有许多优点。

① 费用低。生物修复技术是所有处理技术中最经济，其费用约为焚烧处理费用的 1/4～1/3，为现有环境工程技术的几分之一。

② 环境影响小。不会形成二次污染或导致污染物转移，生物修复的最终产物是二氧化碳、水和脂肪酸等，使土地的破坏和污染物的暴露减少到最低。

③ 可最大限度地降低污染物浓度。受污染的土壤经生物修复技术处理后，苯、甲苯和

二甲苯的总浓度降可以降为0.05～0.10mg/L，甚至低于检测限度。

一、受损场地、污染源、污染物的概念

1. 受损场地

受损场地是指有机毒物、重金属等污染的土壤、水体及其他生态环境。通常，受损场地是由固相、油相、气相和水相组成的复合体系。其中，固相是由有机物与无机矿物质组成的砂、泥、黏土；油相，又被称为非水液相，如泄漏的原油等；水相主要包括沥出液或地下水。

2. 污染源

根据污染源的不同，可分为点源污染和非点源污染。

点源污染包括固体废物场地、地下贮存罐（UST）和管道泄漏污染等。其中以固体废物场地、地下贮存罐的污染问题最为突出。

非点源污染主要来自许多扩散性的污染来源，如降水或融雪水在径流过程中携带污染物，最后进入地表水和地下水，以及农业灌溉导致的化肥、除草剂、农药污染等。

3. 污染物

污染物在不同的相中有不同的分布，因而各相受污染程度不同，由此对人体和环境可能造成的影响也不同。而每相都可作为生物反应的场所，存在其中的微生物能将污染物矿化为CO_2、H_2O和其他无机物，或形成中间体。这些中间体有的能与土壤中的化合物反应，通过化学的作用与土壤结合，从而改变其生物活性。对污染物的污染程度和分布的评估是选择修复技术的基础。

污染物的疏水性，土壤颗粒的吸附以及微孔排斥作用都会影响污染物的生物可利用性。低水溶性的物质形成独立的非水相，微生物不能直接利用，而且这种非水相容易产生生物毒害。疏水性的污染物还容易被土壤颗粒吸附。目前的研究表明，被吸附的污染物通常难以被微生物利用。因此当解吸所需的时间超过生物降解所需的时间时，解吸速率便成为整个反应的控制步骤。许多研究者发现土壤被污染的时间越长，越难以被修复。这是因为随着污染时间的延长，污染物逐渐扩散到一些极小的土壤微孔中，这些微孔的内空隙比一般土壤微生物的体积长度要小，阻挡了微生物的进入，因而降低了污染物的生物可利用性。这就是所谓的微孔排斥作用。

影响生物可利用性的因素还有污染物的分布特性、初始污染物浓度、土壤颗粒分布状况及有机质含量等。

污染物的分布与污染物的特性和场地特性有关，污染物的特性包括可滤性、挥发性、吸附性。污染物的特性将决定其在各个相中的分布。

地表污染主要来自含有机毒物和重金属的污水的农田灌溉；含有机毒物和重金属的废水的土地处理；固体废物的堆放和填埋等产生的渗滤液；来自地下贮存罐泄漏及喷洒农药的处理等。

污染物通常以以下四种形态存在于地表中：

① 自由态（即污染源）；

② 吸附于土壤颗粒或地表缝隙的吸附态；

③ 溶解于地下水的溶解态；

④ 挥发态。

污染物在每种相态中的数量取决于污染物的总量、污染物及地表介质的特性、土壤和水

的分配比、吸附系数等因素。大多数情况下，溶解态污染物的总量较之吸附态或自由态的污染物的总量要小得多。不过，由于地下水的流动性，溶解态污染物对地表介质造成的影响最大。但是，存在于渗流层（vadose zone）和饱和层（saturated zone）土壤中的吸附态的污染物，会由于渗透沉降以及地下水季节性的水平和垂直流动的作用，对地下水造成长期的污染。

对于广泛分布，浓度低的污染物，可选择自然修复技术；而高浓度的污染物，将被污染的土壤或污泥挖出处理，可能更为经济和合理。

二、受损场地修复的类型

受损场地生物修复的种类很多，可以根据不同的标准进行分类。

根据被修复的污染环境，可以分为土壤生物修复、地下水生物修复、沉积物生物修复和海洋生物修复。

根据生物修复利用的生物情况，可以分为微生物修复和植物修复。目前，生物修复技术最为活跃的领域是利用植物修复和微生物修复技术来修复被有机化合物、重金属与类金属、放射性物质等危险废物污染的土壤、水体和海洋。

第二节　受损场地的微生物修复

一、微生物的降解能力及其环境条件

微生物修复是指利用处理系统中的微生物代谢活动来减少受损现场污染物的浓度，或者降低环境中污染物的危害程度。微生物修复技术的最大特点是可以对大面积的污染环境进行治理，目前主要应用的对象是处理石油污染及农田农药污染。

1. 微生物对污染物的降解能力

污染土壤生物修复中的主要作用者是具有对污染物有降解能力的微生物，部分真菌和植物。用于生物修复的微生物，可以是该环境中原有的微生物，称为土著微生物。

（1）土著微生物　土壤中的微生物种类繁多、数量巨大，很多受污地点本身就存在具有降解能力的微生物种群，或者在长时间和污染物接触后，土著微生物能够适应环境的改变而进行选择性并发和遗传改变产生降解作用。土著微生物对当地环境适应性好，且具有巨大的降解潜力，目前在大多数生物修复工程中得到应用。

由于微生物的种类多、代谢类型多样、“食谱”广，凡自然界存在的有机物都能被微生物利用、分解。例如，假单胞菌属的某些菌种，能分解 90 种以上的有机物，可利用其中的任何一种作为惟一的碳源和能源进行代谢，并将其分解。对众多的人工合成有机物，虽说它们对于微生物是“陌生”的，但由于微生物有巨大的变异能力，这些难降解、甚至是有毒有害的有机化合物，如杀虫剂、除草剂、增塑剂、塑料、洗涤剂等，都已陆续地找到了能分解它们的微生物种类。据报道，能够降解烃类的微生物有 70 多个属、200 余种，其中细菌约有 40 个属。可降解石油烃的烃类氧化菌广泛分布于土壤、淡水水域和海洋。

天然的水体和土壤是微生物的大本营，存在着数量巨大的微生物群落，在受到有机物污染后，可出现一个天然的驯化选择过程，使适合的微生物不断增长繁殖、数量不断增多。此外，有机物的生物降解通常是分步进行的，整个过程包括了多种微生物和多种酶的作用，一种微生物的分解产物可成为另一种微生物的底物。在有机污染物的净化过程中可以看到生物

种群的生态演替，据此可以判断净化的阶段和进程。目前在生物修复工程中大多应用土著微生物，其原因一方面是由于土著微生物降解污染物的巨大潜力；另一方面是接种的微生物在环境中难以保持较高的活性；此外工程菌因其安全性等原因应用受到较严格的限制，引进外来微生物和工程菌时必须注意这些微生物对该土著微生物的影响。

土著微生物存在着生长速度慢，代谢活性低的弱点。在一些受高浓度生物外源性物质污染的场所或当地条件不适于降解菌大量产生时，需要接种高效降解菌，即外来微生物。

(2) 外来微生物　如果在污染区域内的土著微生物不能有效地降解污染物，就必须人为引入各种可降解污染物的微生物。

在废水生物处理和有机垃圾堆肥中已成功地用投菌法来提高有机物降解转化的速度和处理效果，如应用珊瑚色诺卡菌来处理含脂废水，用热带假丝酵母来处理油脂废水等。因此，在天然受污染的环境中，当合适的土著微生物生长过慢，代谢活性不高或者由于污染物毒性过高造成微生物数量下降时，可人为地投加一些适宜该污染物降解的高效菌。例如处理2-氯苯酚污染的土壤时，只添加营养物质，7周内2-氯苯酚浓度从245mg/L降为105mg/L，而同时添加营养物和接种恶臭假单胞菌（*P. putida*）纯培养物后，4周内2-氯苯酚的浓度即有明显降低，7周后仅为2mg/L。

采用外来微生物接种时，会受到土著微生物的竞争，所以需要用大量的接种微生物形成优势菌群，以便迅速开始生物降解过程。

目前用于生物修复的高效降解菌大多系多种微生物混合而成的复合菌群，其中不少已被制成商业化产品，如光合细菌（PSB）（photosynthetic bacteria）对有机物有很强的降解转化能力。

美国CBS公司开发的复合菌制剂，内含光合细菌、酵母菌、乳酸菌、放线菌、硝化菌等多种微生物，经对成都府南河、重庆桃花溪等严重有机污染河道的试验，对水体的COD、BOD、NH_3-N、TP及底泥的有机质均有一定的降解转化效果。美国Polybac公司推出了20余种复合微生物的菌制剂，可分别用于不同种类有机物的降解、氨氮硝化等。日本Anew公司研制的EM生物制剂，由光合细菌、乳酸菌、酵母菌、放线菌等共约10个属80多种微生物组成，已被用于污染河道的生物修复。其他用于生物修复的微生物制剂尚有DBC（dried bacterial culture）及美国的LLMO（liquid live microorganisms）生物活液，后者含芽孢杆菌、假单胞菌、气杆菌、红色假单胞菌等7种细菌。

(3) 基因工程菌　自然界中的土著菌，通过以污染物作为其惟一碳源和能源或以共代谢等方式，对环境中的污染物具有一定的净化功能，有的甚至达到效率极高的水平，但是对于日益增多的大量人工合成化合物，就显得有些不足。采用基因工程技术，将降解性质粒转移到一些能在污水和受污染土壤中生存的菌体内，定向地构建高效降解难降解污染物的工程菌具有重要的实际意义。

微生物以及所有有机体的遗传信息均存在于DNA内。细菌的DNA同时存在于细胞的染色体（chromosome）和质粒（plasmid）上。20世纪70年代以来，发现了许多具有特殊降解能力的细菌，这些细菌的降解能力由质粒控制。到目前为止，已发现自然界所含的降解性质粒多达30余种，主要有4种类型：①假单胞菌属中的石油降解质粒，能编码降解石油组分及其衍生物，如樟脑、辛烷、萘、水杨酸盐、甲苯和二甲苯等的酶类；②农药降解质粒，如2,4-D、六六六等；③工业污染物降解质粒，如对氯联苯、尼龙寡聚物降解质粒等；④抗重金属离子的降解质粒。

利用这些降解质粒已研究出多种能降解难降解化合物的工程菌，Chapracarty 等为了消除海上浮油污染。将假单胞菌中不同菌株的 CAM、OCT、SAL、NAH 四种降解性质粒结合转移至一个菌株中，构建成一株能同时降解芳香烃、多环芳烃、萜烃和脂肪烃的“超级细菌”。该菌能将天然菌要花一年以上才能消除的浮油缩短为几小时，从而取得了美国的专利权。在污染治理工程菌的构建上，是第一块里程碑。

A. KLan 等从能降解氮化二苯的 *P. putida* OV83 中分离出 3-苯儿茶酚双加氧酶基因，和 PCP13 质粒结合后转入 *E. coli* 中表达。F. Rojo 等利用基因工程技术将降解氯化芳香化合物和甲基芳香化合物的基因组合到一起，获得的工程菌可同时降解这两种物质。

生存于污染环境中的某些细菌细胞内存在着抗重金属的基因，已发现抗汞、抗镉、抗铅等多种菌株。但是这类菌株生长繁殖并不迅速，而把这种抗金属基因，转移到生长繁殖迅速的受体菌中，组成繁殖率高、富集金属速度快的新菌株，就可用于净化重金属的废水。中国中山大学生物系将假单胞菌 R4 染色体中的抗镉基因，转移到大肠杆菌 HB101 中，就使得大肠杆菌 HB101 能在 100mg/L 的含镉液体中生长，富有抗镉的遗传特征。

R. J. Klenc 等从自然环境中分离到一株能在 5～10℃水温中生长的嗜冷菌恶臭假单胞菌 *Pseudomonas putida* Q5，将嗜温菌 *Pseudomonas putida* Pawl 所含的降解质粒 TOL 转入该菌株中形成新的工程菌 Q5T。该菌在温度低至 0℃时仍可利用 1000mg/L 的甲苯为惟一碳源正常生长，在实际应用中价值很高。

瑞士 Kulla 分离到两株分别含有两种可降解偶氮染料质粒的假单胞菌，应用质粒转移技术获得了含有两种质粒可同时降解两种染料的脱色工程菌。

（4）白腐真菌

白腐真菌（white rot fungi）是生物界中一类特殊的丝状真菌。近年来，真菌的降解作用引起人们的关注，特别是木质白腐菌对多种有毒污染物的转化作用，给人们指出了一条污染物降解和环境生物修复的新途径。

木质素是一个以芳香族为基本结构的复杂聚合物，在自然界物质大循环中，它的降解主要是以微生物代谢中产生的酶为催化剂，在常温常压下把复杂的不溶性的聚合物转化为水溶性含有苯环的简单化合物，苯环最后破裂产生简单的有机小分子。由于木质素结构特殊，所以可以抵抗大多数微生物的攻击，只有少数的丝状真菌，特别是白腐菌可以降解木质素。

许多难降解有机物污染物与木质素有结构上的相似性，使得白腐真菌对其有独特的降解能力。它能降解的有机物污染物包括氯化物，牛皮纸浆加工产生的木质素类的废物，脂肪烃，芳香族和杂环化合物等；尤其值得一提的是它还能将 DDT、TCDD 和 PCBs 降解转化为无毒无害的最终产物。因此，白腐真菌非常适宜用于对危险有机废物进行生物处理。

2. 微生物的环境条件

（1）营养　微生物的生长需要维持一定量的 C、N、P 营养物质及某些微量营养元素。在土壤和地下水中，氮、磷都是限制微生物活动的重要因素。石油开采、运输及贮存过程会造成土壤的污染，石油中的烃类化合物是微生物可以利用的大量碳源，虽然可为多种微生物所降解，但因缺乏氮、磷类营养降解甚慢。实践表明投加氮、磷盐后能明显促进石油降解微生物的生长，加速受污染土壤中石油的生物降解作用。

（2）电子受体　环境中的有机污染物在微生物的作用下被氧化分解时需要耗氧。在受到严重污染时，水体或土壤中的溶氧往往消耗殆尽，这时生态系统会遭到破坏，造成食物链中

断。物质的转化和循环也随之中止，因此溶解氧水平也是生物修复中的主要影响因素。

为了增加土壤和水体中的溶解氧，可以采用人工曝气的方式，在土壤或河道中布设通气管道，将压缩空气送入现场。例如上海市环科院在新泾港支流周家浜的曝气复氧试验，北京市于1990年亚运会期间在清河的曝气复氧实践，均已证明通过促使好氧土著微生物的生长繁殖，使污染水体得以净化。

苯及一些低碳烷基苯在水中有较大的溶解度，汽油或有机溶剂泄漏会造成这类污染物在水中有10～100mg/L的溶解量，这些化合物若在好氧条件下分解，大约需要20～200mg/L的氧才能将碳氢化合物全部氧化成水和二氧化碳。然而，一般土壤和地下水中通常只有5mg/L的溶解氧，因此这些污染物的实际生物降解过程势必处于厌氧状态下。在厌氧环境中，硝酸根、硫酸根和铁离子都可以作为有机降解的电子受体。厌氧过程进行的速率太慢，除甲苯外，其他一些芳香族污染物的厌氧降解需要很长时间，不适于厌氧修复。但一些研究表明，许多在好氧条件下难于生物降解的重要污染物，包括甲苯、苯和二甲苯及多氯取代芳香烃等，尤其是多氯取代芳香烃，可以在还原性条件下被降解成二氧化碳和水。另外，对于一些多氯化合物，厌氧处理比好氧处理更为有效。

二、微生物修复的形式

微生物修复有两种主要途径，原位生物修复（in situ bioremediation）和异位生物修复（ex situ bioremediation）。

1. 异位生物修复

异位修复工艺，是移动污染物到邻近地点或反应器内进行，采用工程措施，挖掘土壤或抽取地下水进行，这种处理方法易于控制，但投资成本较大。异位修复的方法包括挖掘堆置处理和反应器处理。

（1）挖掘堆置处理　挖掘堆置处理类似于固体废物的堆肥，是将被污染的地表介质挖起来，防止污染物向地下水或更广大的地域扩散，并将被污染的介质运送到场地处理单元（LTU）进行生物修复处理，处理后在运回原地。场地处理单元（LTU）是地面上由黏土围起，带有冲洗、排水和监测系统的一个反应构筑物。进入LTU后，被污染的介质要定期地翻动，加强氧的渗透及污染物与微生物的接触。在翻动前，土壤湿度应接近推荐的土壤湿度的下限，因为对非常湿的土壤进行翻动会破坏土壤结构，减少氧的吸入量，从而降低生物活性。一些土壤因素会影响微生物的活动，高盐度通常表现为高导电率，会降低微生物的活性。对于高盐度的土壤，需要用水过滤，以滤去过量的盐分。

这种技术的优点是可以在土壤受污染之初限制污染物的扩散和迁移，减小污染范围。但用在挖土方和运输方面的费用较高；运输过程中可能会造成污染物进一步暴露，还会由于挖掘而破坏原地的土壤生态结构。

（2）反应器处理　反应器处理与废水生物处理类似，它是把受污染的土壤挖掘出来，加水混合后，在接种了微生物的反应器内进行处理。处理后的土壤与水分离后，经脱水处理再运回原地，处理后的出水视水质情况，直接排放或送入污水处理厂继续处理。

反应器处理的一个主要特征是以水相为处理介质，因此，污染物、微生物、溶解氧和营养物的传质速度快，而且避免了复杂而不利的自然环境变化，各种环境条件（如pH、温度、氧化还原电位、氧量、营养物浓度、盐度等）便于控制在最佳状态，处理速度明显加快。

2. 原位生物修复

原位修复是指利用生物通风、生物气搅动等各工程措施，在污染的原地点进行受损场地的修复。不人为移动污染物，不挖出土壤或抽取地下水。原位修复的基础是环境自净，尤其是土壤自净。土壤对一定负荷的有机污染物具有吸附和生物降解能力，通过各种物理，生化过程自动分解污染物使环境恢复到原有的水平。

土壤自净能力取决于土壤中微生物的种类、量和活性；取决于土壤结构、通气状况等理化性质。土壤有团粒结构，并栖息着极为丰富、种类繁多的微生物群落，这使土壤具有强烈的吸附、过滤和生物降解作用。

原位修复一般采用土著微生物处理，有时也加入经过驯化和培养的微生物以加速处理，对流动水体，为了防止菌体随水流失，可先使之吸附在各类填料及载体上，如五垒菌修复时先将菌吸附于分子筛上，然后将附菌载体均匀撒至河底淤泥上。添加营养物可仿照农业中施肥的方法予以实施，固体营养物如具水溶性，可对水后喷洒。处理地表水石油污染时可先将营养包埋于亲油性介质，投放后可使 N、P 营养缓慢释放，以提高其利用率。原位修复利用了环境的天然自净能力，再通过一些技术手段强化和推进这种自净过程。

原位修复的特点如下所述。

① 就地处理、操作简单。对于其他技术难以应用的场地，如受污染土壤位于建筑物或公路下而不能挖掘和搬动时，原位生物修复技术就能显示独到的优势。

② 处理效果好。生物修复比一般生物治理方法更能提高对化学耗氧量的降解及某种特定污染物的去除效果，能最大限度地降低污染物的浓度。

③ 污染物转化后无二次污染。生物修复只是利用强化的自然过程对污染物进行降解，其最终产物是二氧化碳和水、脂肪酸等，因此不会形成二次污染或导致污染物的转移。

但是原位修复效果受到污染深度的限制，主要是受氧的限制。因为氧的有效扩散速率（满足生物降解的需氧量）只能达到地下几英寸到十几英寸。

原位修复的方法有自然修复、污染土壤气体提取法（SVE）、井中汽提方法、生物气搅动法、生物通风法、原位冲洗法、加热法、处理墙方法、原位稳定-固化法、电动力学法、原位微生物处理方法等。

三、微生物修复的技术

1. 自然修复

自然修复指自然环境利用其自净能力，在非人为干预的情况下，通过环境中一系列物理、生物的自然过程，降低污染物的浓度、毒性、迁移性及放射性。自然修复的作用过程包括生物降解、弥散、稀释、吸附、挥发，以及化学和生物化学稳定作用等。实际上，许多污染物在土壤和地下水中的自然衰减是快速的，有的甚至超过了工程治理去除的速度。而这里的非人为干预是指不对自然修复过程进行干预，但为了了解自然修复的进程，以及确定修复是否已达到无害化的要求，要对整个过程进行监测。

自然修复属于原位修复，可减少因修复而产生的二次污染物，修复成本低，可作为强化修复的前期修复，可独自运作也可同其他修复技术一起使用，降低人接触被污染介质的风险等优点。其不足之处在于修复时间长，需对被修复的场地的特性有全面的了解等。

2. 生物通风法修复

在受污染地区，土壤中的有机污染物会降低土壤中氧的浓度，增加二氧化碳的浓度，进而形成抑制污染物进一步生物降解的条件。因此，为了提高土壤中的污染物降解效果，需要排出土壤中的二氧化碳和补充氧气。

生物通风（图 15-1）就是向渗流层（vadose zone）通入空气或氧气，以强化渗流层空气的流动，促进渗流层中污染物生物降解的技术。生物通风是一种原位生物修复技术，是一种低成本的、可清除渗流层土壤污染物的方法。

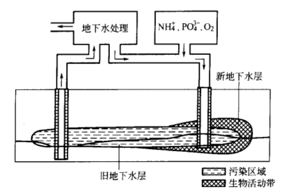


图 15-1　生物通风处理方式示意

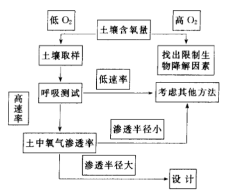


图 15-2　选择生物通风技术的树型结构

适用生物通风的场地特征是 O_2 含量低、CO_2 含量高；土壤具有生物活性，但需要 O_2。反之，若该场地 CO_2 含量低，O_2 含量高，则是由于其他的因素抑制了生物降解，此场地不适于生物通风。

生物通风工艺常用于由于地下贮油罐泄漏造成的轻度污染土壤的生物修复。美国空军将生物通风方法列为处理受喷气机燃料污染土壤的一种基本方法。

评价某一受损场地是否适于生物通风技术进行修复，可以根据生物通风的选择树（图 15-2）来考虑。

先看土壤含氧量：含氧量高，就无须考虑生物通风技术，而应找出限制生物降解的因素，选择其他方法。若含氧量低，则对土壤进行取样进行呼吸测试，即测试土壤中氧的使用速率。若氧的利用速率低，说明该处微生物不活跃，不适宜生物通风，应考虑其他方法。若氧的利用速率高，可以进一步测试土中氧气渗透率；渗透半径小，也不适宜生物通风；渗透半径大，则生物通风技术是可行的。

3. 生物气搅动法修复

生物气搅动法（图 15-3）也是一种原位修复的方法。与生物通风法不同的是，生物气搅动法主要用于提高土壤饱和层中的污染物降解效果。生物气搅动法中，空气的最大注入量受饱和层地下水溶解氧的限制。地下水溶解氧一般在 5～6mg/L，若注入的氧气量大于地下水的饱和溶解氧量，就会造成污染物的挥发。此外还要考虑空气的压力和流速，若压力和流速过大，会导致溶解态的碳氢化合物逸出。因此，运行过程中要监测地下水的溶解氧和挥发性有机物的含量。

4. 地下可渗透反应屏障（PRB）修复

PRB 技术（图 15-4）亦是一种原位修复技术。PRB 是一个填充有活性反应介质材料的反应区。当污染的地下水通过此反应区时，污染物质能被降解或固定。污染物质依靠自然水力运输通过预先设计好的介质时，介质对溶解的有机物、金属、核素及其他污染物进行降解、吸附、沉淀或去除。

屏障中含有可降解挥发性有机物的还原剂、固定金属的螯合剂、还有可提供微生物生长繁殖所需要的营养物和氧气、用以增强生物处理的其他物质等。

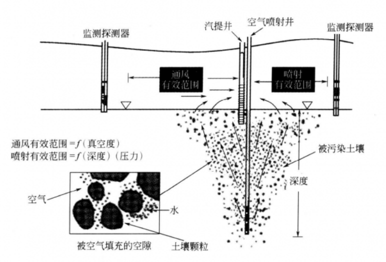


图 15-3　生物气搅动法

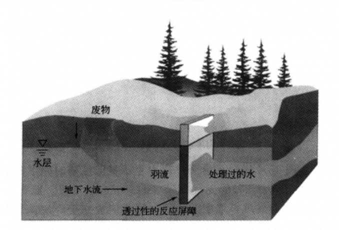


图 15-4　地下可渗透反应屏障（PRB）修复技术

5. 堆肥生物修复

一种新的堆肥工艺——堆肥生物修复正越来越多地被用于修复受污染的土壤、控制气味和降解挥发性的有机化合物。图 15-5 为可利用堆肥过程中降解的污染物。

堆肥生物修复是指利用腐熟堆肥中的微生物来分解水和土壤中的危险污染物。堆肥修复技术属于异位修复技术，与其他修复技术相比，堆肥修复不仅能去除污染物，而且使得被修复场地的土壤更加肥沃，土质更好。

堆肥生物修复可用于降解烃类、氯化烃、木材防腐剂、溶剂、重金属、杀虫剂、石油制品和炸药等污染物。下面介绍几个应用实例。

（1）重金属污染　美国农业部的 R. Rufus Chaney 在宾夕法尼亚 Burle Palmerton 炼锌厂附近，用堆肥法修复一块 4mile^2（1mile^2＝2.590km^2）被重金属污染的废弃场地。

其修复方法是在该场地种植牛毛草，一种耐金属的植物，对其施以石灰肥和堆肥（由生活废水处理的污泥和煤灰组成的混合物）。修复很成功，目前，该废弃场地已能生长出牛毛草和兰草。

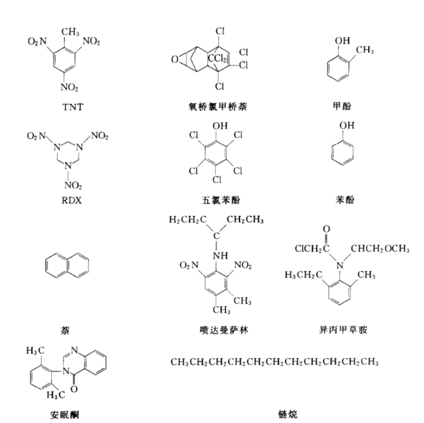


图 15-5　利用堆肥过程可降解的有机污染物

(2) 有机物污染　图 15-6 显示了堆肥过程中麦草畏浓度随时间下降的曲线。将木屑和粪肥与污染的土壤（含 3000mg/L 的麦草畏除草剂）混合、堆置。混合比为 10%的木屑粪肥和 90%的污染土壤。实验发现，堆肥 52d 后，除草剂被完全降解。而在自然条件下，虽然麦草畏也能降解，但速度很慢。若不加堆肥，麦草畏的降解速率为：2mg/(kg·月)，要使土壤中的麦草畏完全降解，需要一年甚至更久的时间。

(3) 石油污染　美国北卡罗来纳州 Seymour Johnson 空军基地的土壤，长期被溅落的喷汽机燃油和地底贮油罐泄漏的原油所污染。各种石油污染物包括汽油、柴油、燃油、喷汽机燃油、机油。

修复原理：堆肥中的真菌产生一种物质，这种物质能分解石油烃，石油烃被分解后，再由堆肥中的细菌代谢降解。

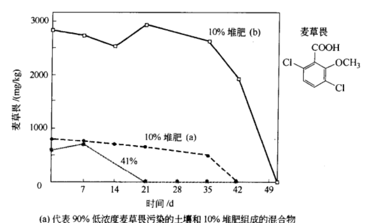
修复方法：将腐熟的堆肥铺在 200×50ft（1ft＝0.3048m）废弃的沥青跑道上，放上被污染的土壤，然后再铺上一层堆肥，最上面再加盖一层鸡粪。土壤、腐熟堆肥、火鸡粪便配比为：75%的污染土壤：20%的腐熟堆肥：5%的火鸡粪便。用机械堆肥翻动器进行翻动，使其混合，并对其通风。充分混合后，盖上一层乙烯尼龙防水布，以保持适宜的温度和湿度。

堆肥修复技术不仅能够降低受损场地的污染程度，还有助于被修复场地上植被的生长。从这个意义上讲，堆肥就是一种土壤调节剂，为植被提供营养。同时，堆肥修复的工程费用低廉，传统的填埋和焚烧处理所需的费用是堆肥修复的 5 倍。

堆肥生物修复与生活垃圾堆肥处理的原理基本相同，不同之处在于以下两点。

① 处理生活垃圾时，堆肥的温度很重要。高温的堆肥条件能够杀死病原体，所以操作温度一般略高于嗜热菌的适宜温度。但利用堆肥技术进行生物修复时，这种杀菌作用就不那么重要，可以将操作温度控制在嗜温菌适宜的温度，利用嗜温菌来降解废物。

② 堆肥修复处理对象的有机物含量一般较生活垃圾低，要进行堆肥处理，就要加入其他易生物降解的有机物、体积松散剂、接种微生物等。木屑等松散剂为空气流通提供了空间；其他有机物如稻草、干草、蔬菜残余物等在降解过程中释放热，加强了生物活性；常用的接种微生物是动物粪便（猪粪、牛粪、鸡粪）中的微生物。



(a) 代表 90% 低浓度麦草畏污染的土壤和 10% 堆肥组成的混合物
(b) 代表 90% 高浓度麦草畏污染的土壤和 10% 堆肥组成的混合物

图 15-6　堆肥过程中麦草畏浓度随时间的变化

四、微生物修复技术的局限性

① 微生物不能降解所有进入环境的污染物，污染物的难生物降解性、不溶性以及与土壤腐殖质或泥土结合在一起常常使生物修复不能进行。

② 生物修复需要对污染地区的状况和存在的污染物进行详细而昂贵的现场考察。如在一些低渗透性的土壤中可能不宜使用生物修复技术，因为这类土壤或在这类土壤中的注水井会由于菌生长过多而阻塞。

③ 特定的微生物只降解特定类型的化学物质，结构稍有变化的化合物就可能不会被同一微生物菌破坏。

④ 微生物活性受温度和其他环境条件影响。

⑤ 有些情况下，生物修复不能将污染物全部去除，因为当污染物浓度太低而不足以维持降解微生物一定数量时，残余的污染物就会留在土壤中。

第三节　受损场地的植物修复

植物修复技术是以植物超量积累某种或某些化学元素的理论为基础，利用高等植物及植物根系处的微生物来去除和消减土壤及水体中有害的无机或有机污染物。植物修复技术起源于 20 世纪 50 年代人们对非耐性植物和耐性植物的耐重金属机理的研究。广义的植物修复技术包括利用植物修复重金属污染的土壤、利用植物净化空气、利用植物清除放射性核素和利

用植物及其根际微生物共存体系净化土壤中有机污染物四个方面。

与传统的化学修复、物理和工程修复等技术手段相比，它具有投资和维护成本低、操作简便、不造成二次污染等优点，具有潜在的经济和社会效益。

植物能对受损场地进行修复是因为：①水分能在植物蒸发作用下，通过根、茎、叶进入大气，使地下水得到净化；②植物的代谢过程利用水分、营养物质、二氧化碳、阳光合成有机化合物，这些有机化合物是植物生长的原料，同时植物周围，尤其是在根际部分的多种微生物种群也能利用这些有机物繁衍生长；③植物也能通过根系的作用将氧气送入土壤，因为根系深入土壤内部，在土壤中形成缝隙，这些缝隙就成了土壤通风供氧的通道。植物修复就是利用植物这些自然的生理的过程来进行受损场地的修复。

根据不同的修复对象，植物修复可分为污染土壤的植物修复，污染水体的植物修复。

根据不同污染物的类型，植物修复的去除对象可分为无机污染物和有机污染物。无机物以金属为主，有机物包括杀虫剂、有机溶剂和填埋渗滤液等。

植物修复能力主要取决于植物从土壤和水体中吸收和迁移污染物的能力（图 15-7），其影响因素包括污染物类型、受损场地的地质和地形特点。此外，植物修复的有效性也受深度的限制。如芥末能向下生长 12～18in[1]；黑麦草和牛毛草的根只能延伸数英寸；苜蓿的根能向下生长 20in；白杨树的根能到达地面以下 10～20ft[2] 甚至更深的水源。因此修复的对象主要是被大面积污染的浅层土壤，而其污染物浓度一般也较低。

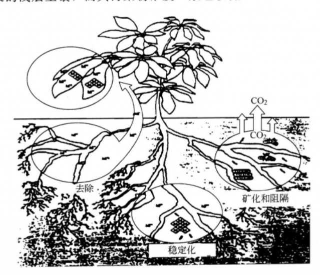


图 15-7　植物修复的机理

一、污染土壤的植物修复

1. 重金属

原理：将重金属污染物从环境中转移或降低其对环境的影响，植物的生物作用在于改变重金属的氧化还原价态。

植物修复被重金属污染的场地的方法有植物富集、植物固定和植物挥发。

[1] 1in=0.0254m，全书同。

[2] 1ft=0.3048m，全书同。

(1) 植物富集　植物富集是目前研究最多并且最有发展前景的一种利用植物去除环境中重金属的方法。所谓植物富集就是在污染土壤中种植对重金属具有特殊耐性和富集能力的"超富集植物"，这类植物通过植物根系的作用，可以从被污染环境大量吸收和富集重金属，将其转移到植物的茎、叶，然后只需收割茎、叶这些地上的部分，就能消除重金属对土壤或水体的污染。这一过程中植物的作用就如同一个过滤器，将重金属从土壤中滤去。植物富集需要能耐受且能积累重金属的植物，因此研究不同植物对金属离子的吸收特性，筛选出超量累积植物是研究的关键。根据美国能源部规定，能用于植物修复的最好的植物应具有以下几个特性：①植物地上部分富集重金属达到一定的量；②植物地上部重金属含量超过植物地下部；③在受重金属污染的土壤上能良好生长，不会发生重金属毒害；④即使在污染物浓度较低时也有较高的积累速率；⑤能同时积累几种金属；⑥植物生长快，生物量大；⑦具有抗虫抗病能力。这类植物包括印度芥末、紫花苜蓿、燕麦、大麦、蜈蚣草、茶树、金鸡菊等，如蜈蚣草对 As 有专性的富集作用。

土壤中重金属向植物体内转移的过程与重金属的种类、价态、存在形式以及土壤和植物的种类、特性有关。

① 植物种类。不同植物种类或同种植物的不同植株从土壤中吸收转移重金属的能力是不同的，如日本的"矿毒不知"大麦品种可以在铜污染地区生长良好，而其他麦类则不能生长；如水稻、小麦在土壤铜含量很高时，会由于根部积累铜过多，新根不能生长，其他根根尖变硬，吸收水和养分困难而枯死。

② 土壤种类。土壤的酸碱性和腐殖质的含量都会影响重金属向植物体内转移能力。如在冲积土壤，腐殖质火山灰土壤中加入 Cu、Zn、Cd、Hg、Pt 等元素后，观察对水稻生长的影响，结果表明，Cd 造成水稻严重的生育障碍；而 Pb 几乎无影响。

③ 重金属形态。将含相同镉量的 $CdSO_4$、$Cd_3(PO_4)_2$、CdS 加入无镉污染的土壤中进行水稻生长试验，结果表明，对水稻生长的抑制与镉盐的溶解度有关。土壤 pH 值的改变或有机物的分解都会引起难溶化合物溶解度发生变化，而改变重金属向植物体内转移的能力。

对于被收取的地上部分通常可经以下两种不同的方式进行处理：

① 焚烧，对金属含量较低的地上部分可直接进行焚烧处理；

② 回收，对金属含量较高的地上部分可以将重金属作为有价值的矿物资源加以回收。

(2) 植物固定　植物固定是利用植物吸收和沉淀来固定土壤中的大量有毒重金属，降低重金属在环境中的迁移，降低其生物有效性并防止其进入地下水和食物链从而减少其对环境和人类健康的污染风险。植物的固定作用是通过在根部积累和沉淀来加强对重金属污染物的固定。由于重金属在植物根部积聚，或被根部吸收，或在根际沉降，使得土壤中重金属活性大大降低。同时由于土壤中大量的水分被植物蒸发，由此形成的水压又进一步抑制了重金属污染物向下的迁移。为实现较好的修复效果，通常会在土壤中添加磷酸盐和石灰等营养物质和化学添加剂，以降低重金属在土壤中的溶解性，提高土壤重金属的植物有效性。施用化学添加剂等化学手段可以提高植物修复的效果，但对其生态风险及其控制对策还须进行深入研究。

植物固定适用于大规模、污染物浓度低，且其他修复技术不可行的场地。其局限性在于它一般适于受污染程度低的浅层场地的修复。固定重金属有效深度一般只有 24in。

在植物修复被重金属污染场地的过程中，生物作用的结果是改变了重金属的氧化还原性。而植物固定并没有将环境中的重金属离子去除，只是暂时将其固定，使其对环境中的生物不产生毒害作用，但没有彻底解决环境中的重金属问题。如果环境条件发生变化，重金属

的生物可利用性可能又会发生改变。

（3）植物挥发 植物挥发是利用植物来去除环境中的一些挥发性污染物，即植物将污染物吸收到体内后又将其转化为气态物质，释放到大气中。有人研究了利用植物挥发去除环境中的汞，即将细菌体内的汞还原基因转入十字花科拟南芥属（*Arabidopsis*）中，这一基因在该植物体内表达，植物从环境中吸收的汞使其成为气体而挥发。另有研究表明利用植物也可将环境中的 Se 转化为气态式（二甲基硒和二甲基二硒）。由于这一方法只适用于挥发性污染物，应用范围很小，并且将污染物转移到大气中对人类和生物有一定的风险，因此它的应用将受到限制。

2. 有机物

传统的有机污染物的生物修复是用微生物来完成的，有人认为植物去除有机物比较困难，因为有机物在植物体内的形态较难分析，形成的中间代谢物也较复杂，很难观察其在植物体内的转化。实际上，与微生物修复相比，植物修复更适用于现场修复。

植物主要通过两种机制去除环境中的有机污染，即①植物直接吸收有机污染物；②植物释放分泌物和酶，刺激根区微生物的活性和生物转化作用，增强根区的矿化作用。

（1）植物对有机污染物的直接吸收作用 植物从土壤中直接吸收有机物，然后将没有毒性的代谢中间体贮存在植物组织中，这是植物去除环境中亲水性有机污染物的一个重要机制。化合物被吸收到植物体内后，植物可将其分解，并通过木质化作用使其成为植物体的组成成分；也可通过挥发、代谢或矿化作用使其转化成二氧化碳和水；或转化成为无毒性作用的中间代谢物，如木质素，贮存在植物细胞中，达到去除环境中有机污染物的作用。环境中大多数 BIEX 化合物、含氯溶剂和短链的脂肪族化合物都是通过这一途径去除的。Bucken 等研究发现植物可直接吸收环境中微量除草剂阿特拉律。

植物对化合物的吸收受三个因素的影响：①化合物的化学特性；②环境条件；③植物种类。

（2）根际微生物与植物联合修复 植物根际存在大量的根际微生物。植物修复中，根际微生物与植物可以形成联合修复体系。根际微生物的存在，能够降解有机污染物或改变污染物的存在形态，提高污染物的生物有效性，利于植物对污染物质的吸收，并使有机污染物的植物毒性减小。同时，在植物和其根际微生物这一共存体系中，植物给根际微生物提供生态环境和适宜的营养条件，以保证微生物数目和活性的维持。植物的根向根际释放碳水化合物、氨基酸和有机酸，这类物质进入土壤后形成一个有利于菌类和微生物生长繁殖的环境，促进了各种微生物群的生长，从而强化微生物对污染物的降解。

植物强化微生物对污染物降解的机理在于以下几点。

① 植物可释放一些物质到土壤中，以利于降解有毒化学物质，并可刺激根区微生物的活性。植物每年释放的物质可达植物总光合作用 10%～20%。这些物质包括酶及一些有机酸，它们与脱落的根冠细胞一起为根区的微生物提供重要的营养物质，促进根区微生物的生长和繁殖。Hichob 等表明，植物根区微生物明显比空白土壤中多。这些增加的微生物能增加环境中的有机物质的降解。Reilley 等在 1996 年研究了多环芳烃的降解，发现植物使根区微生物密度增加，多环烃、芳烃的降解增加。Jordahl 等报道杨树根区的微生物数目增加，但没有选择性，即降解污染物的微生物没有选择性增加，表明微生物的增加是由于根区影响，而非污染物的影响。Sicilia M. 等通过研究也发现草原地区微生物对 2-氯苯甲酸的降解率升高 11%～63%。

② 植物释放到根区土壤中的酶系统可直接降解一些有机污染物。这已被一些研究所证

实。有研究表明硝酸盐还原酶和漆酶可降解军火废物如 TNT，使之成为无毒的成分；脱卤酶可降解含氯的溶剂如 TCE，生成 Cl、H_2O 和 CO_2。有研究报道，通过根区的酶来筛选可用于降解某类化合物的酶，这是最好、最快速的寻找能用于降解某类化合物的植物的一种方法。

③ 根区有机物的生物降解。植物可促进根区微生物的转化作用已被很多研究所证实。植物根区的真菌与植物形成共生作用，有其独特的酶途径，用以降解不能被细菌单独转化的有机物。植物根区分泌物刺激了细菌的转化作用，在根区形成了有机碳；根细胞的死亡也增加了土壤有机碳，这些有机碳的增加可阻止有机化合物向地下水转移，也可增加微生物对污染物的矿化作用。

④ 植物为微生物提供生存场所并可转移氧气使根区的好氧转化作用能够正常进行，这也是植物促进根区微生物矿化作用的一个机制。研究报道，与根共生的细菌和部分真菌能够降解合成有机物质，如除草剂和杀虫剂。

适用于根际微生物与植物联合修复的植物有桑树、苹果树、桑橙树、裸麦、牛毛草等。

二、植物修复的经济性和局限性

植物修复所需的费用取决于受损场地的污染物种类和所选取的修复植物。对于大面积受污染的场地，与将污染介质挖出进行处理相比，采用植物修复工艺更经济。因为需进一步处理的植物地上部分的体积一般只有被污染的地表土壤的 1/10，处理量的减少，降低了处理成本。根据美国的实践，种植管理的费用在每公顷 200～10000 美元之间，即每年每立方米的处理费用为 0.02～1.00 美元。

但植物修复亦有一定的应用局限性：①用于污染土壤生物修复的植物通常矮小、生物量低、生长缓慢、生长周期长；②植物的根系一般较浅，植物修复只对浅层土壤最为有效；③对土壤肥力、气候、水分、盐度、酸碱度、排水与灌溉系统等自然和人为条件有一定的要求。

附录一　国家危险废物名录

编号	废物类别	废物来源	常见危害组分或废物名称
HW01	医院临床废物	从医院、医疗中心和诊所的医疗服务中产生的临床废物 ——手术、包扎残余物 ——生物培养、动物试验残余物 ——化验检查残余物 ——传染性废物 ——废水处理污泥	手术残物，敷料、化验废物，传染性废物，动物试验废物
HW02	医药废物	从医用药品的生产制作过程中产生的废物，包括兽药产品（不含中药类废物） ——蒸馏及反应残余物 ——高浓度母液及反应基或培养基废物 ——脱色过滤（包括载体）物 ——用过废弃的吸附剂、催化剂、溶剂 ——生产中产生的报废药品及过期原料	废抗菌药、甾类药、抗组织胺类药、镇痛药、心血管药、神经系统药、杂药，基因类废物
HW03	废药物、药品	过期、报废的无标签的及多种混杂的药物、药品（不包括HW01，HW02类中的废药品） ——生产中产生的报废药品（包括药品废原料和中间体反应物） ——使用单位（科研、监测、学校、医疗单位、化验室等）积压或报废的药品（物） ——经营部门过期的报废药品（物）	废化学试剂，废药品，废药物
HW04	农药废物	来自杀虫、灭菌、除草、灭鼠和植物生长调节剂的生产、经销、配制和使用过程中产生的废物 ——蒸馏及反应残余物 ——生产过程母液及（反应罐及容器）清洗液 ——吸附过滤物（包括载体，吸附剂，催化剂） ——废水处理污泥 ——生产、配制过程中的过期原料 ——生产、销售、使用过程中的过期和淘汰产品 ——沾有农药及除草剂的包装物及容器	废有机磷杀虫剂、有机氯杀虫剂、有机氮杀虫剂、氨基甲酸酯类杀虫剂、拟除虫菊酯类杀虫剂、杀螨剂、有机磷杀菌剂、有机氯杀菌剂、有机硫杀菌剂、有机锡杀菌剂、有机氮杀菌剂、醌类杀菌剂、无机杀菌剂、有机胂杀菌剂、氨基甲酸酯类除草剂、酸类除草剂、酚类除草剂、酰胺类除草剂、取代脲类除草剂、苯氧羧酸类除草剂、均三氮苯类除草剂、无机除草剂
HW05	木材防腐剂废物	从木材防腐化学品的生产、配制和使用中产生的废物（不包括与HW04类重复的废物） ——生产单位生产中产生的废水处理污泥、工艺反应残余物、吸附过滤物及载体 ——使用单位积压、报废或配制过剩的木材防腐化学品 ——销售经营部门报废的木材防腐化学品	含五氯酚，苯酚，2-氯酚，甲酚，对氯间甲酚，三氯酚，屈萘，四氯酚，杂酚油，萤蒽，苯并[a]芘，2，4-二甲酚，2，4-二硝基酚，苯并[b]萤蒽，苯并[a]蒽，二苯并[a]蒽的废物

编号	废物类别	废物来源	常见危害组分或废物名称
HW06	有机溶剂废物	从有机溶剂生产、配制和使用过程中产生的废物(不包括HW42类的废有机溶剂) ——有机溶剂的合成、裂解、分离、脱色、催化、沉淀、精馏等过程中产生的反应残余物,吸附过滤物及载体 ——配制和使用过程中产生的含有机溶剂的清洗杂物	废催化剂,清洗剥离物,反应残渣及滤渣,吸附物与载体废物
HW07	热处理含氰废物	从含有氰化物热处理和退火作业中产生的废物 ——金属含氰热处理 ——含氰热处理回火池冷却 ——含氰热处理炉维修 ——热处理渗碳炉	含氰热处理钡渣,含氰污泥及冷却液,含氰热处理炉内衬,热处理渗碳氰渣
HW08	废矿物油	不适合原来用途的废矿物油 ——来自于石油开采和炼制产生的油泥和油脚 ——矿物油类仓储过程中产生的沉积物 ——机械、动力、运输等设备的更换油及清洗油(泥) ——金属轧制、机械加工过程中产生的废油(渣) ——含油废水处理过程中产生的废油及油泥 ——油加工和油再生过程中产生的油渣及过滤介质	废机油、原油、液压油、真空泵油、柴油、汽油、重油、煤油、热处理油、樟脑油、润滑油(脂)、冷却油
HW09	废乳化液	从机械加工、设备清洗等过程中产生的废乳化液、废油水混合物 ——生产、配制、使用过程中产生的过剩乳化液(膏) ——机械加工、金属切削和冷拔过程产生的废乳化剂 ——清洗油罐、油件过程中产生的油水、烃水混合物 ——来自于(乳化液)水压机定期更换的乳化废液	废皂液、乳化油/水、烃/水混合物、乳化液(膏)、切削剂、冷却剂、润滑剂、拔丝剂
HW10	含多氯联苯废物	含有或沾染多氯联苯(PCBs),多氯三联苯(PCTs)、多溴联苯(PBBs)的废物质和废物品 ——过剩的、废弃的、封存的、待替换的含有PCBs、PBBs和PCTs的电力设备(电容器、变压器) ——从含有PCBs、PBBs或PCTs的电力设备中倾倒出的介质油、绝缘油、冷却油及传热油 ——来自含有PCBs,PBBs和PCTs或被这些物质污染的电力设备的拆装过程中的清洗液 ——被PCBs,PBBs和PCTs污染的土壤及包装物	含多氯联苯(PCBs),多溴联苯(PBBs)、多氯三联苯(PCTs)废物

编 号	废物类别	废 物 来 源	常见危害组分或废物名称
HW11	精（蒸）馏残渣	从精炼、蒸馏和任何热解处理中产生的废焦油状残留物 ——煤气生产过程中产生的焦油渣 ——原油蒸馏过程中产生的焦油残余物 ——原油精制过程中产生的沥青状焦油及酸焦油 ——化学品生产过程中产生的蒸馏残渣和蒸馏釜底物 ——化学品原料生产的热解过程中产生的焦油状残余物 ——被工业生产过程中产生的焦油或蒸馏残余物所污染的土壤 ——盛装过焦油状残余物的包装和容器	沥青渣，焦油渣，废酸焦油，酚渣，蒸馏釜残物，精馏釜残物，甲苯渣，液化石油气残液（含苯并[a]芘、屈萘、萤蒽、多环芳烃类废物）
HW12	染料、涂料废物	从油墨、染料、颜料、油漆、真漆、罩光漆的生产配制和使用过程中产生的废物 ——生产过程中产生的废弃的颜料、染料、涂料和不合格产品 ——染料、颜料生产硝化、氧化、还原、磺化、重氮化、卤化等化学反应中产生的废母液、残渣、中间体废物 ——油漆、油墨生产、配制和使用过程中产生的含颜料、油墨的有机溶剂废物 ——使用酸、碱或有机溶剂清洗容器设备产生的污泥状剥离物 ——含有染料、颜料、油墨、油漆残余物的废弃包装物 ——废水处理污泥	废酸性染料、碱性染料、媒染染料、偶氮染料、直接染料、冰染染料、还原染料、硫化染料、活性染料、醇酸树脂涂料、丙烯酸树脂涂料、聚氨酯树脂涂料、聚乙烯树脂涂料、环氧树脂涂料、双组分涂料、油墨、重金属颜料
HW13	有机树脂类废物	从树脂、胶乳、增塑剂、胶水/胶合剂的生产、配制和使用过程中产生的废物 ——生产、配制、使用过程中产生不合格产品、废副产物 ——在合成、酯化、缩合等反应中产生的废催化剂、高浓度废液 ——精馏、分离、精制过程中产生的釜残液、过滤介质和残渣 ——使用溶剂或酸、碱清洗容器设备剥离下的树脂状、黏稠杂物 ——废水处理污泥	含邻苯二甲酸酯类，脂肪酸二元酸酯类，磷酸酯类，环氧化合物类，偏苯三甲酸酯类，聚酯类，氯化石蜡，二元醇和多元醇酯类，磺酸衍生物的废物
HW14	新化学品废物	从研究和开发或教学活动中产生的尚未鉴定的和(或)新的并对人类和(或)环境的影响未明的化学废物	新化学品研制中产生的废物
HW15	爆炸性废物	在生产、销售、使用爆炸物品过程中产生的次品、废品及具有爆炸性质的废物 ——不稳定，在无爆震时容易发生剧烈变化的废物 ——能和水形成爆炸性混合物 ——经过发热、吸湿、自发的化学变化具有着火倾向的废物 ——在有引发源或加热时能爆震或爆炸的废物	含叠氮乙酰，硝酸乙酰酯，叠氮铵，氯酸铵，六硝基高钴酸铵，硝酸铵，氮化铵，过碘酸铵，高锰酸铵，苦味酸铵，四过氧铬酸铵，叠氮羰基胍，叠氮钡，氯化重氮苯，苯并三唑，亚硝基胍，硝化甘油，四硝基戊四醇，三硝基氯苯，聚乙烯硝酸酯，硝酸钾，叠氮化银，氮化银，三硝基苯间二酚银，四氮烯银，无烟火药，叠氮化钠，苦味酸钠，四硝基甲烷、四氮化四硒，四氮化四硫，四氮烯，氮化铊，二氮化三铅，二氮化三汞，三硝基苯，氯酸钾，雷汞，雷银，三硝基甲苯，三硝基间苯二酚的废物

续表

编号	废物类别	废物来源	常见危害组分或废物名称
HW16	感光材料废物	从摄影化学品、感光材料的生产、配制、使用中产生的废物 ——生产过程中产生的不合格产品和过期产品 ——生产过程中产生的残渣及废水污泥 ——出版社、报社、印刷厂、电影厂在使用和经营活动中产生的废显(定)影液、胶片及废相纸 ——社会照相部、冲洗部在使用和经营活动中产生的废显(定)影液、胶片及废相纸 ——医疗院所的X光和CT检查中产生的废显(定)影液及胶片	废显影液、定影液、正负胶片、相纸、感光原料及药品
HW17	表面处理废物	从金属和塑料表面处理过程中产生的 ——电镀行业的电镀槽渣、槽液及水处理污泥 ——金属和塑料表面酸(碱)洗、除油、除锈、洗涤工艺产生的腐蚀液、洗涤液和污泥 ——金属和塑料表面磷化、出光、化抛过程中产生的残渣(液)及污泥 ——镀层剥除过程中产生的废液及残渣	废电镀溶液,镀槽淤渣,电镀水处理污泥,表面处理酸碱渣,氧化槽渣,磷化渣,亚硝酸盐废渣
HW18	焚烧处置残渣	从工业废物处置作业中产生的残余物	焚烧处置残渣及灰尘
HW19	含金属羰基化合物废物	在金属羰基化合物制造以有使用过程中产生的含有羰基化合物成分的废物 ——精细化工产品生产 ——金属有机化合物的合成	金属羰基化合物(五羰基铁,八羰基二钴,羰基镍,三羰基钴,氢氧化四羰基钴)废物
HW20	含铍废物	含铍及其化合物的废物 ——稀有金属冶炼 ——铍化合物生产	含铍,硼氢化铍,溴化铍,氢氧化铍,碘化铍,碳酸铍,硝酸铍,氧化铍,硫酸铍,氟化铍,氯化铵,硫化铍的废物
HW21	含铬废物	含有六价铬化合物的废物 ——化工(铬化合物)生产 ——皮革加工(鞣革)业 ——金属、塑料电镀 ——酸性媒介染料染色 ——颜料生产与使用 ——金属铬冶炼(修合金)	含铬酸酐,(重)铬酸钾,(重)铬酸钠,铬酸,重铬酸,三氧化铬,铬酸锌,铬酸钾,铬酸钙,铬酸银,铬酸铅,铬酸钡的废物
HW22	含铜废物	含有铜化合物的废物 ——有色金属采选和冶炼 ——金属、塑料电镀 ——铜化合物生产	含溴化(亚)铜,氢氧化铜,硫酸(亚)铜,碘化(亚)铜,碳酸铜,硝酸铜,硫化铜,氟化铜,硫化(亚)铜,氯化(亚)铜,醋酸铜,氰化铜钾,磷酸铜,二水合氯化铜铵的废物
HW23	含锌废物	含有锌化合物的废物 ——有色金属采选及冶炼 ——金属、塑料电镀 ——颜料、油漆、橡胶加工 ——锌化合物生产 ——含锌电池制造业	含溴化锌,碘化锌,硝酸锌,硫酸锌,氟化锌,硫化锌,过氧化锌,高锰酸锌,醋酸锌,草酸锌,铬酸锌,溴酸锌,磷酸锌,焦磷酸锌,磷化锌的废物

续表

编 号	废物类别	废 物 来 源	常见危害组分或废物名称
HW24	含砷废物	含砷及砷化合物的废物 ——有色金属采选及冶炼 ——砷及其化合物的生产 ——石油化工 ——农药生产 ——染料和制革业	含砷，三氧化二砷，亚砷酐，五氧化二砷，五硫化二砷，硫化亚砷，砷化锌，乙酰基砷铜，砷化钙，砷化铁，砷化铜，砷化铅，砷化银，乙基二氯化砷，(亚)砷酸，三氯化砷，砷酸锌，砷酸铵，砷酸钙，砷酸铁，砷酸钠，砷酸汞，砷酸铅，砷酸镁，三氯化砷，二硫化砷，砷酸钾，砷化(三)氢的废物
HW25	含硒废物	含硒及硒化合物废物 ——有色金属冶炼及电解 ——硒化合物生产 ——颜料、橡胶、玻璃生产	含硒，二氧化硒，三氧化硒，四氯化硒，六氟化硒，二氯化二硒，四氯化硒，亚硒酸，硒化氢，硒化钠，(亚)硒酸钠，二硫化硒，硒化亚铁，亚硒酸钡，硒酸，二甲基硒的废物
HW26	含镉废物	含镉及其化合物废物 ——有色金属采选及冶炼 ——镉化合物生产 ——电池制造业 ——电镀行业	含镉，溴化镉，碘化镉，氢氧化镉，碳酸镉，硝酸镉，硫酸镉，硫化镉，氯化镉，氟化镉，醋酸镉，氧化镉，二甲基镉的废物
HW27	含锑废物	含锑及其化合物废物 ——有色金属冶炼 ——锑化合物生产和使用	含锑，二氧化二锑，亚锑酐，五氧化二锑，硫化亚锑，硫化锑，氟化亚锑，氟化锑，氯化(亚)锑，三氢化锑，锑酸钠，锑酸铅，乳酸锑，亚锑酸钠的废物
HW28	含碲废物	含碲及其化合物废物 ——有色金属冶炼及电解 ——硫化合物生产和使用	含碲，四溴化碲，四碘化碲，三氧化碲，六氟化碲，四氯化碲，亚碲酸，碲化氢，碲酸，二乙基碲，二甲基碲的废物
HW29	含汞废物	含汞及其化合物废物 ——化学工业含汞催化剂制造与使用 ——含汞电池制造业 ——汞冶炼及汞回收工业 ——有机汞和无机汞化合物生产 ——农药及制药业 ——荧光屏及汞灯制造及使用 ——含汞玻璃计器制造及使用 ——汞法烧碱生产产生的含汞盐泥	含汞，溴化(亚)汞，碘化(亚)汞，硝酸(亚)汞，氧化汞，硫酸(亚)汞，氯化(亚)汞，硫化汞，氯化乙基汞，氯化汞铵，氯化甲基汞，醋酸(亚)汞，二甲基汞，二乙基汞，氯化高汞的废物
HW30	含铊废物	含铊及其化合物废物 ——有色金属冶炼及农药生产 ——铊化合物生产及使用	含铊，溴化亚铊，氢氧化(亚)铊，碘化亚铊，硝酸亚铊，碳酸亚铊，硫酸亚铊，氧化亚铊，硫化亚铊，三氧化二铊，三硫化二铊，氟化亚铊，氯化(亚)铊，铬酸铊，氯酸铊，醋酸铊的废物
HW31	含铅废物	含铅及其化合物废物 ——铅冶炼及电解过程中的残渣及铅尘 ——铅(酸)蓄电池生产中产生的废铅渣及铅酸(污泥) ——报废的铅蓄电池 ——铅铸造业及制品业的废铅渣及水处理污泥 ——铅化合物制造和使用过程中产生的废物	含铅，乙酸铅，溴化铅，氢氧化铅，碘化铅，碳酸铅，硝酸铅，氧化铅，硫酸铅，铬酸铅，氯化铅，氟化铅，硫化铅，高氯酸铅，碱性硅酸铅，四烷基铅，四氧化铅，二氧化铅的废物
HW32	无机氟化物废物	含无机氟化物的废物(不包括氟化钙、氟化镁)	含氟化铊，氟硼酸，氟硅酸锌，氢氟酸，氟硅酸，六氟化硫，氟化钠，五氟化硫，二氟磷，氟硫酸，氟硼酸铵，氟硅酸铵，氟化铵，氟化钾，氟化铬，五氟化碘，氟氢化钾，氟氢化钠，氟硅酸钠的废物

编号	废物类别	废物来源	常见危害组分或废物名称
HW33	无机氰化物废物	从无机氰化物生产、使用过程中产生的含无机氰化物的废物(不包括 HW07 类热处理含氰废物) ——金属制品业的电解除油、表面硬化化学工艺中产生的含氰废物 ——电镀业和电子零件制造业中电镀工艺、镀层剥除工艺中产生的含氰废物 ——金矿开采与筛选过程中产生的含氰废物 ——首饰加工的化学抛光工艺产生的含氰废物 ——其他生产、实验、化验分析过程中产生的含氰废物及包装物	含氢氰酸,氰化钠,氰化钾,氰化锂,氰化汞,氰化铅,氰化铜,氰化锌,氰化钡,氰化钙,氰化亚铜,氰化银,氰溶体,汞氰化钾,氰化镍,铜氰化钠,铜氰化钾,镍氰化钾,溴化氰,氰化钴的废物
HW34	废酸	从工业生产、配制、使用过程中产生的废酸液、固态酸及酸渣(pH<2 的液态酸) ——工业化学品制造 ——化学分析及测试 ——金属及其他制品的酸蚀、出光、除锈(油)及清洗 ——废水处理 ——纺织印染前处理	废硫酸、硝酸、盐酸、磷酸、(次)氯酸、溴酸、氢氟酸、氢溴酸、硼酸、砷酸、硒酸、氰酸、氯磺酸、碘酸、王水
HW35	废碱	从工业生产、配制使用过程中产生的废碱液、固态碱及碱渣(pH>12.5 的液态碱) ——工业化学品制造 ——化学分析及测试 ——金属及其他制品的碱蚀、出光、除锈(油)及清洗 ——废水处理 ——纺织印染前处理 ——造纸废液	废氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化锂、碳酸(氢)钠、碳酸(氢)钾、硼砂、(次)氯酸钠、(次)氯酸钾、(次)氯酸钙、磷酸钠石棉尘,石棉
HW36	石棉废物	从生产和使用过程中产生的石棉废物 ——石棉矿开采及其石棉产品加工 ——石棉建材生产 ——含石棉设施的保养(石棉隔膜,热绝缘体等) ——车辆制动器衬片的生产与更换	废纤维,废石棉绒,石棉隔热废料,石棉尾矿渣
HW37	有机磷化合物废物	从农药以外其他有机磷化合物生产、配制和使用过程中产生的含有机磷废物 ——生产过程中产生的反应残余物 ——生产过程中过滤物、催化剂(包括载体)及废弃的吸附剂 ——废水处理污泥 ——配制,使用过程中的过剩物、残渣及其包装物	含氯硫磷,硫磷嗪,磷酰胺,丙基磷酸四乙酯,四磷酸六乙酯,硝基硫磷酯,苯腈磷,磷酰酯类化合物,苯硫磷,异丙膦,三氯氧磷,磷酸三丁酯的废物
HW38	有机氰化物废物	从生产、配制和使用过程中产生的含有机氰化物的废物 ——在合成、缩合等反应中产生的高浓度废液及反应残余物 ——在催化、精馏、过滤过程中产生的废催化剂、釜残及过滤介质物 ——生产、配制过程中产生的不合格产品 ——废水处理污泥	含乙腈,丙烯腈,己二腈,氨丙腈,氯丙烯腈,氰基乙酸,氰基氯戊烷,乙醇腈,丙腈,四甲基琥珀腈,溴苯甲腈,苯腈,乳酸腈,丙酮腈,丁基腈,苯基异丙酸酯,氰酸酯类的废物

续表

编号	废物类别	废物来源	常见危害组分或废物名称
HW39	含酚废物	酚、酚化合物的废物（包括氯酚类和硝基酚类） ——生产过程中产生的高浓度废液及反应残余物 ——生产过程中产生的吸附过滤物，废催化剂，精馏釜残液（包括石油、化工、煤气生产中产生的含酚类化合物废物）	含氨基苯酚，溴酚，氯甲苯酚，煤焦油，二氯酚，二硝基苯酚，对苯二酚，三羟基苯，五氯酚（钠），硝基苯酚，三氯酚，氯酚，甲酚，硝基苯甲酚，苦味酸，二硝基苯酚钠，苯酚胺的废物
HW40	含醚废物	从生产、配制和使用过程中产生的含醚废物 ——生产、配制过程中产生的醚类残液、反应残余物、水处理污泥及过滤渣 ——配制、使用过程中产生的含醚类有机混合溶剂	含苯甲醚，乙二醇单丁醚，甲乙醚，丙烯醚，二氯乙醚，苯乙基醚，二苯醚，二氧基乙醇乙醚，乙二醇甲基醚，乙二醇醚，异丙醚，二氯二甲醚，甲基氯甲醚，丙醚，四氯丙醚，三硝基苯甲醚，乙二醇二乙醚，亚乙基二醇丁基醚，二甲醚，丙烯基苯基醚，甲基丙基醚，乙二醇异丙基醚，乙二醇苯醚，乙二醇戊基醚，氯甲基乙醚，丁醚，乙醚，二甘醇二乙基醚，乙二醇二甲基醚，乙二醇单乙醚的废物
HW41	废卤化有机溶剂	从卤化有机溶剂生产、配制、使用过程中产生的废溶剂 ——生产、配制过程中产生的高浓度残液、吸附过滤物、反应残渣、水处理污泥及废载体 ——生产、配制过程中产生的报废产品 ——生产、配制、使用过程中产生的废物卤化有机溶剂。包括化学分析，塑料橡胶制品制造，电子零件清洗、化工产品制造、印染涂料调配、商业干洗、家庭装饰使用的废溶剂	含二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，二氯乙烷，二氯乙烯，氯苯，二氯二氟甲烷，溴仿，二氯丁烷，三氯苯，二氯丙烷，二溴乙烷，四氯乙烷，三氯乙烷，三氯乙烯，三氯三氟乙烷，四氯乙烯，五氯乙烷，溴乙烷，溴苯，三氯氟甲烷的废物
HW42	废有机溶剂	从有机溶剂的生产、配制和使用中产生的其他废有机溶剂（不包括 HW41 类的卤化有机溶剂） ——生产、配制和使用过程中产生的废溶剂和残余物。包括化学分析，塑料橡胶制品制造、电子零件清洗、化工产品制造、印染染料调配，商业干洗和家庭装饰使用过的废溶剂	含糠醛，环己烷，石脑油，苯，甲苯，二甲苯，四氢呋喃，乙酸丁酯，乙酸甲酯。硝基苯，甲基异丁基酮，环己酮，二乙基酮，乙酸异丁酯，丙烯醛二聚物，异丁醇，乙二醇，甲醇，苯乙酮，异戊烷，环戊酮，环戊醇，丙醛，二丙基酮，苯甲酸乙酯，丁酸，丁酸丁酯，丁酸乙酯，丁酸甲酯，异丙醇，*N*,*N*-二甲基乙酰胺，甲醛，二乙基酮，丙烯醛，乙醛，乙酸乙酯，丙酮，甲基乙基酮，甲基乙烯酮，甲基丁酮，甲基丁醇，苯甲醇的废物
HW43	含多氯苯并呋喃类废物	含任何多氯苯同系物的并呋喃类废物	多氯苯并呋喃同系物废物
HW44	含多氯苯并二噁英废物	含任何多氯苯并二噁英同系物的废物	多氯苯并二噁英同系物废物
HW45	含有机卤化物废物	从其他有机卤化物的生产、配制、使用过程中产生的废物（不包括上述 HW39，HW41，HW42，HW43，HW44 类别的废物） ——生产、配制过程中产生的高浓度残液、吸附过滤物、反应残渣、水处理污泥及废催化剂、废产品 ——生产、配制过程中产生的报废产品 ——化学分析、塑料橡胶制品制造、电子零件清洗，化工产品制造、印染染料调配，商业、家庭使用产生的卤化有机废物	含苄基氯，苯甲酰氯，三氯乙醛，1-氯辛烷，氯代二硝基苯，氯乙酸，氯硝基苯，2-氯丙酸，3-氯丙烯酸，氯甲苯胺，乙酰溴，乙酰氯，二溴甲烷，苄基溴，1-溴-2-氯乙烷，二氯乙酰甲酯，氟乙酰胺，二氯萘醌，二氯醋酸，二溴氯丙烷，溴萘酚，碘代甲烷，2，4，5-三氯苯酚，三氯酚，1，4-二氯丁烷，2，4，6-三溴苯酚，二氯丁胺，1-氨基-4 溴蒽醌-2-磺酸的废物

续表

编 号	废物类别	废 物 来 源	常见危害组分或废物名称
HW46	含镍废物	含镍化合物的废物 ——镍化合物生产过程中产生的反应残余物及废品 ——使用报废的镍催化剂 ——电镀工艺中产生的镍残渣及槽液 ——分析、化验、测试过程中产生的含镍废物	含溴化镍，硝酸镍，硫酸镍，氯化镍，一硫化镍，一氧化镍，氧化镍，氢氧化镍，氢氧化高镍的废物
HW47	含钡废物	含钡化合物的废物(不包括硫酸钡) ——钡化合物生产过程中产生的反应残余物及其废品 ——热处理工艺中的盐浴渣 ——分析、化验、测试中产生的含钡废物	含溴酸钡，氢氧化钡，硝酸钡，碳酸钡，氯化钡，氟化钡，硫化钡，氧化钡，氟硅酸钡，氯酸钡，醋酸钡，过氧化钡，碘酸钡，叠氮钡，多硫化钡的废物

附录二　欧盟危险废物名录

编号	类　　别	来　　源
01	由于爆炸，采矿，采石，以及矿物的物理化学作用产生的废物	从硫化矿石中产生的酸性残渣(A) 其他含有危险成分的残渣(M) 其他含有由于用物理化学方法处理金属矿物产生的危险成分的废物(M) 其他含有由于用物理化学方法处理非金属矿物产生的危险成分的废物(M) 含油的钻探泥浆和废物(M) 含有危险成分的钻探泥浆和钻探废物(M)
02	从农业，园艺，水产业，林业，打猎及渔业，食品生产及处理中产生的废物	含有危险成分的农用化学品废物(M)
03	从木材处理及家具和面板生产中产生的废物	含有危险成分的锯屑，刨花，切屑，木料，木板颗粒和胶合板(M) 非卤化的有机木材防腐剂(A) 有机氯的木材防腐剂(A) 有机金属的木材防腐剂(A) 无机木材防腐剂(A) 含有危险成分的其他木材防腐剂(M)
04	从皮革，毛皮，纺织品行业中产生的废物	无液相的含溶剂的除油废物(M) 结束工序中产生的含有机溶剂的废物(M) 含有危险成分的染料和色素(M) 含有危险成分的从原地排放处理的污泥(M)
05	从石油精炼，天然气净化和煤的热解处理中产生的废物	脱盐污泥(A) 罐状污泥(A) 酸性烷基污泥(A) 溢油(A) 从维持植物生长或设备运转中产生的油的污泥(A) 酸性焦油(A) 其他焦油(A) 含有危险成分的从原地处理排放的污泥(M) 由清除燃料中产生的含碱的废物(A) 含有酸的油(M) 用尽的过滤黏土(A) 含汞的废物(M)
06	从无机化学方法产生的废物	硫磺酸和含硫磺基的酸(A) 盐酸(A) 氢氟酸(A) 磷酸和含磷的酸(A) 硝酸和含硝基的酸(A) 其他酸(A) 氢氧化钙(A) 氢氧化铵(A) 氢氧化钠和氢氧化钾(A) 其他碱(A) 含氰化物的固体盐和溶液(M) 含重金属的固体盐和溶液(M)

续表

编号	类别	来源
06	从无机化学方法产生的废物	含重金属的金属氧化物(M) 含砷的废物(M) 含汞的废物(M) 含其他重金属的废物(M) 含有危险成分的从原地处理排放的污泥(M) 含有危险硫化物的废物(M) 含有从电解中产生的石棉的废物(M) 氯的产物中的活性炭(A) 含汞的硫酸钡污泥(M) 溶液和酸,比如接触酸(A) 含有危险的硅的废物(M) 含有或被危险成分污染的碱性钙反应的废物(M) 含有危险成分的废物(M) 无机的植物保护产品,木材保存药剂和其他生物杀灭剂(A) 用后的活性炭(A) 从处理石棉中产生的废物(A) 煤烟(A)
07	从有机化学方法中产生的废物	水洗液和母液(A) 有机卤代溶剂,洗液和母液(A) 其他的有机溶剂,洗液和母液(A) 静止的底部和反应卤代剩余物(A) 其他的静止的底部和反应剩余物(A) 卤代的过滤饼和用过的吸附剂(A) 其他的过滤饼和用过的吸附剂(A) 含有危险成分的原地处理排放的污泥(M) 含有危险废物的额外的废物(M) 含有危险的硅的废物(M) 含有危险成分的固体废物(M)
08	从制造,设计提供和用衣料(涂料,凡立水和玻璃质的珐琅),黏合剂,密封剂和印刷墨水中产生的废物	含有有机溶剂或其他危险成分的废弃涂料和凡立水(M) 从含有有机溶剂或其他危险成分的涂料或凡立水中产生的污泥(M) 含有有机溶剂或其他危险成分的涂料或凡立水的含水污泥(M) 从含有有机溶剂或其他危险成分的涂料或凡立水中分离出来的废物(M) 含有有机溶剂或其他危险成分的涂料或凡立水的含水悬浮物(M) 废弃涂料和凡立水的去除剂(A) 含有危险成分的废气墨水(M) 含有危险成分的墨水污泥(M) 废弃的蚀刻溶液(A) 含有危险成分的废弃涂料调色剂(M) 分散的油(A) 含有有机溶剂或其他危险成分的废弃黏合剂和密封剂(M) 含有有机溶剂或其他危险成分的黏合剂和密封剂污泥(M) 含有有机溶剂或其他危险成分的黏合剂或密封剂的含水污泥(M) 含有有机溶剂或其他危险成分的黏合剂或密封剂的含水液体废物(M) 树脂油(A) 废弃的异氰酸酯(A)
09	从摄影产业中产生的废物	水碱显影剂和催化剂溶液(A) 水碱胶印感光板显影剂溶液(A) 碱液显影剂溶液(A) 定影剂溶液(A) 漂白溶液和漂白定影剂溶液(A) 含有从原地处理摄影废物的银的废物(M)

续表

编号	类　　别	来　　源
10	从热处理中产生的废物	从煤炭和没有处理过的木料中产生的飞灰(A) 硫磺酸(A) 从被当作燃料使用的乳化碳氢化合物中产生的飞灰(A) 从含有危险成分的焚化物中产生的底灰,炉渣和锅炉灰(M) 从含有危险成分的焚化物中产生的飞灰(M) 从含有危险成分的气体净化中产生的废物(M) 从对含有危险成分的原地处理排放中产生的污泥(M) 从含有危险成分的锅炉清洁中产生的含水污泥(M) 从对含有危险成分的气体处理中产生的固体废物(M) 从对含有油的冷却水的处理中产生的废物(M) 从对含有危险成分的气体处理中产生的污泥和过滤饼(M) 初级产品的炉渣(A) 从二级产品中产生的含盐的炉渣(A) 从二级产品中产生的黑渣滓(A) 与水,处于危险的量的易燃气体接触时易燃或发散的泡沫(M) 从阳极产生的含焦油的废物(M) 含有危险成分的燃料气的灰(M) 含有危险成分的其他的颗粒和灰(包括球磨机灰)(M) 从对含有危险成分的含盐炉渣和黑渣滓中产生的废物(M) 从初级和二级产品中产生的炉渣(A) 从初级和二级产品中产生的渣滓和泡沫(A) 砷酸钙(A) 燃气灰(A) 其他颗粒和灰(A) 从对气体处理中产生的固体废物(A) 从对气体处理中产生的污泥和过滤饼(A) 从初级和二级产品中产生的含盐炉渣(A) 铸造中心和含有危险成分的还没有经过灌注的模具(M) 铸造中心和含有危险成分的已经经过灌注的模具(M) 含有危险成分的其他颗粒(M) 含有危险成分的废弃包扎物(M) 含有危险成分的废弃破裂作用物(M) 热处理前的含有危险成分的废弃预处理混合物(M) 小颗粒的废玻璃和含有重金属的玻璃粉(比如阳极射线管)(M) 含有危险成分的磨玻璃污泥(M) 从对含有危险成分的燃料气处理中产生的固体废物(M) 从对含有危险成分的燃料气处理中产生的污泥和过滤饼(M) 从对含有危险成分的原地处理排放中产生的固体废物(M) 从对含有危险成分的气体处理中产生的固体颗粒(M) 从含有危险成分的上光中产生的废物(M) 从含有石棉的石棉黏合剂生产中产生的废物(M) 从含汞的气体清洁中产生的废物(M)
11	从化学表面处理和重金属和其他材料的涂层以及无铁的湿法冶金中产生的废物	浸渍酸(A) 没有另外列入清单的酸(A) 浸渍碱(A) 含磷污泥(A) 含有危险成分的污泥和过滤饼(M) 含有危险成分的含水残渣液(M) 含有危险成分的脱脂废物(M) 从含有危险成分的膜分离系统或离子交换系统中产生的洗出液和污泥(M)

续表

编号	类　　别	来　　源
11	从化学表面处理和重金属和其他材料的涂层以及无铁的湿法冶金中产生的废物	饱和的或用尽的离子交换残余(A) 含有危险成分的其他废物(M) 从锌的湿法冶金(包括黄钾铁矾,针铁矿)中产生的污泥(A) 从含有危险成分的铜的湿法冶金法中产生的废物(M) 含有氰化物的废物(A) 其他废物(A) 从气体处理中产生的固体废物(A) 用过的助熔剂(A)
12	从对金属和塑料的表面的修整,物理的和机械的表面处理中产生的废物	含有卤素的以矿物为原料的经加工的油(特别是乳状液和溶液)(A) 不含卤素的以矿物为原料的经加工的油(特别是乳状液和溶液)(A) 含有卤素的经过加工的乳状液和溶液(A) 不含卤素的经过加工的乳状液和溶液(A) 人造加工油(A) 用过的蜡和脂肪(A) 含有危险成分的加工污泥(M) 含有危险成分的废弃的爆破材料(M) 含油的金属污泥(磨的,碾磨的,研磨的污泥)(M) 容易被生物分解的加工油(A) 含有危险成分的用过的研磨体和研磨材料(M) 含水洗液(A) 流体脱脂废物(A)
13	油料废物和液体燃料废物(特别是食用油和那些在0512、0519中提及的)	含PCBs的水压油(A) 绿色乳状液(A) 非绿色乳状液(A) 以矿石为原料的绿色水压油(A) 以矿石为原料的非绿色水压油(A) 人造的水压油(A) 容易被生物分解的水压油(A) 其他水压油(A) 以矿物为原料的绿色发动机机油,齿轮机油和润滑油(A) 以矿物为原料的非绿色发动机机油,齿轮机油和润滑油(A) 合成发动机机油,齿轮机油和润滑油(A) 容易被生物分解的发动机机油,齿轮机油和润滑油(A) 其他发动机机油,齿轮机油和润滑油(A) 含有PCBs的绝热的或可以热传送的油料(A) 以矿物为原料的非绿色绝热的或可以热传送的油料(A) 人造的绝热的或可以热传送的油料(A) 其他绝热的或可以热传送的油料(A) 在内陆航空中产生的舱底油(A) 在码头下水道中的漏油(A) 在其他航运中的漏油(A) 从沉砂池和油水分离器中产生的固体(A) 从油水分离器中产生的污泥(A) 拦截下来的污泥(A) 从油水分离器中产生的油(A) 从油水分离器中产生的似油的水(A) 从沉砂池和油水分离器中产生的混合废物(A) 燃料油和柴油(A)

续表

编号	类　　别	来　　源
13	油料废物和液体燃料废物(特别是食用油和那些在0512、0519中提及的)	汽油(A) 其他燃料(包括混合物)(A) 脱盐的污泥或乳状液(A) 其他乳状液(A) 没有列入清单的废物(A)
14	废弃的有机溶剂,制冷剂和推进燃料	氯氟碳,HCFC,HFC(A) 其他卤代溶剂和溶剂混合物(A) 其他溶剂和溶剂混合物(A) 含有卤代溶剂的污泥和固体废物(A) 含有其他溶剂的污泥和固体废物(A)
15	没有列入清单的废弃的包装材料,吸收剂,擦拭的织物,过滤材料和保护装	含有剩余的危险成分或被危险成分污染的包装材料(M) 含有一个危险的固体的多空基体的金属包装(比如空石棉),包括空压容器(M) 被危险成分污染的吸收剂,过滤材料(包括没有被列入清单的油类过滤),擦拭的织物,保护装(M)
16	没有被列入名单中的废物	报废的交通工具(M) 油料过滤器(A) 含汞的部件(M) 含PCBs的部件(M) 爆炸的部件(比如空气袋)(A) 含有石棉的刹车垫(M) 制动液(A) 含有危险成分的防冻液(M) 含有PCBs的变压器和电容器(M) 含有氯氟碳,HCFC,HFC的废弃设备(M) 含有大量的石棉的废弃设备(M) 从废弃设备中分离出来的危险部分(A) 含有危险成分的无机废物(M) 含有危险成分的有机废物(M) 废弃的弹药(A) 焰火废物(A) 其他的废弃爆炸物(A) 含有危险成分的受压容器中的气体(M) 含有危险成分或由危险成分组成的实验室化学品,包括混合的实验室化学品(M) 含有危险成分或由危险成分组成的废弃无机化学品(M) 含有危险成分或由危险成分组成的废弃有机化学品(M) 铅电池(A) 镍铬电池(A) 汞电池(A) 从电池和蓄电池中分开收集的电解液(A) 含油的废物(M) 含有其他危险成分的废物(M) 含有危险的过渡金属或危险的过渡金属化合物的废弃催化剂(M) 含有磷酸的废弃催化剂(M) 被当作催化剂使用的废弃液体(A) 被危险成分污染的废弃催化剂(M) 高锰酸,比如高锰酸钾(A) 铬酸盐,比如铬酸钾,重铬酸钾或重铬酸钠(A) 过氧化物,比如过氧化氢(A)

续表

编号	类别	来源
16	没有被列入名单中的废物	没有被列入清单中的氧化物(A) 含有危险成分的含水的液体废物(M) 含有危险成分的含水浓缩物(M) 从对含有危险成分的冶金处理中产生的以碳为原料的内层和难熔物(M) 从对含有危险成分的冶金处理中产生的其他内层和难熔物(M) 从对含有危险成分的非冶金处理中产生的内层和难熔物(M)
17	建筑废物和废墟废物(包括从污染地开挖的土)	含有危险成分的混凝土、砖块、瓦片和陶瓷片的分离物和混合物(M) 含有危险成分的或被危险成分污染的玻璃,塑料和木料(M) 含有煤焦油的沥青混合物(M) 煤焦油和涂了焦油的产品(A) 被危险成分污染的金属废物(M) 含油,煤焦油和其他危险成分的电缆(M) 含有危险成分的土壤和石头(M) 含有危险成分的挖出的矸煤(M) 含有危险成分的路基(M) 含有石棉的绝热材料(M) 含有危险成分的或被危险成分污染的其他绝热材料(M) 含有石棉的建筑材料(M) 被危险成分污染的以石膏为原料的建筑材料(M) 含汞的建筑废物和废墟废物(M) 含有 PCB 的建筑废物和废墟废物(比如含 PCB 的密封剂,含 PCB 的以树脂为原料的地板,含 PCB 的密封玻璃,含 PCB 的电容器)(M) 含有危险成分的其他建筑废物和废墟废物(包括混合废物)(M)
18	从人类和动物健康出发或与研究有关的废物(除了出于直接的健康注意的厨房和餐厅中的废物)	那些出于防止传染这个特殊需要而采取收集和处置的废物(A) 由危险成分组成或含有危险成分的化学品(M) 细胞毒素的药和抑制细胞生长的药(A) 在牙齿治疗中运用的汞合金(A)
19	从废物处理设备,异地废水处理厂和用于人类消费用水和工业用水的预备中产生的废物	从气体处理中产生的过滤饼(A) 从气体处理中产生的含水液体废物和其他含水液体废物(A) 从气体处理中产生的固体废物(A) 含有危险成分的底灰和矿渣(M) 含有危险成分的飞灰(M) 含有危险成分的锅炉灰(M) 含有危险成分的高温分解废物(M) 至少由一种危险废物组成的预混废物(A) 从对含有危险成分的物理化学处理中产生的污泥(M) 在分离过程中产生的油和浓缩物(A) 含危险成分的液体易燃废物(M) 含危险成分的固体易燃废物(M) 含有危险成分的其他废物(M) 被标以危险的部分稳定的废物(A) 被标以危险的固化的废物(A) 飞灰和其他燃气处理后的废物(A) 非玻璃状的固体相(A) 含有危险成分的填埋沥出物(M) 饱和的或用过的离子交换残余(A) 从离子交换的再生中产生的溶液和污泥(A) 含有重金属的膜分离废物(M) 从油/水分离器中产生的油脂和油的混合物,而不是在 190809 中提及的(A)

续表

编号	类　　别	来　　源
19	从废物处理设备，异地废水处理厂和用于人类消费用水和工业用水的预备中产生的废物	含有从工业废水生物处理中产生的危险成分的污泥(M) 含有从工业废水其他处理中产生的危险成分的污泥(M) 含有危险成分的微尘颗粒和灰尘(M) 含有危险成分的其他颗粒(M) 用过的过滤黏土(A) 酸性焦油(A) 含水液体废物(A) 在用碱清除燃料中产生的废物(A) 从对含有危险成分的原地处理排放中产生的废物(M) 从燃气清洗中产生的废物(A) 含有危险成分的木料(M) 从对含有危险成分的废物机械处理中产生的其他废物(包括混合物料)(M) 从对含有危险成分的土壤修复中产生的固体废物(M) 从对含有危险成分的土壤修复中产生的污泥(M) 从对含有危险成分的地下水修复中产生的污泥(M) 从对含有危险成分的地下水修复中产生的含水液体废物和含水浓缩物(M)
20	城市废物(家庭废物和相似的商业，工业及制度规定的废物)包括分开收集的部分	溶剂(A) 酸(A) 碱(A) 影印化学品(A) 杀虫剂(A) 荧光管和其他含汞废物(A) 含有氯氟碳的废弃设备(M) 含有危险成分的涂料，墨水，黏合剂和树脂(M) 含有危险成分的清洁剂(M) 细胞毒素的药和抑制细胞生长的药(A) 含有危险成分的木料(M)

主要参考文献

1 R.A. 科比特主编．环境工程标准手册．郑正等译．北京：科学出版社，2003
2 Marcel Mulder 主编．膜技术基本原理．北京：清华大学出版社，1999
3 Mackenzie. L. D 等．环境工程导论．第三版．王建龙译．北京：清华大学出版社，2000
4 陈欢林．环境生物技术与工程．北京：化学工业出版社，2003
5 崔明珍等．废弃物化学组分的毒理和处理技术．北京：中国环境科学出版社，1993
6 戴树桂．环境化学．北京：高等教育出版社，1997
7 邓南圣等．环境化学教程．武汉：武汉大学出版社，2000
8 国家环境保护局污染控制司．固体废物申报登记工作指南．1994
9 国家环境保护总局．危险废物污染防治技术政策．2001
10 国家环境保护总局危险废物管理培训与技术转让中心．危险废物管理与处理处置技术．北京：化学工业出版社，2003
11 国家环境保护总局污染控制司．危险废物环境管理与安全处置-巴塞尔公约全书．北京：化学工业出版社，2002
12 何强等．环境学导论．北京：清华大学出版社，1994
13 何燧源等．环境化学．上海：华东理工大学出版社，2000
14 惠秀娟．环境毒理学．北京：化学工业出版社，2003
15 赫英臣．固体废物安全填埋场选址技术方法研究．水文地质工程地质，1997，3：25～27
16 联邦环保局．有害废弃物工程研究室，废弃物最少化应用评价指南．1992
17 李金．有害物质及其检测．北京：中国石化出版社，2003
18 刘兆荣等．环境化学教程．北京：化学工业出版社，2003
19 孟紫强．环境毒理学．北京：中国环境科学出版社，2001
20 聂永丰．三废处理工程技术手册·固体废物卷．北京：化学工业出版社，2002
21 任南琪．污染控制微生物学．哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2002
22 沈德中．污染环境的生物修复．北京：化学工业出版社，2002
23 王刊良等．一个有害物品填埋场选址的决策支持系统．系统工程理论与实践，1997，11：60～65
24 王守兰等．清洁生产理论与实务．北京：机械工业出版社，2002
25 乌锡康主编．有机化工废水治理技术．北京：化学工业出版社，1999
26 徐志毅主编．环境保护技术和设备．上海：上海交通大学出版社，1999
27 夏立江．环境化学．北京：中国环境科学出版社，2003
28 张希衡主编．水污染控制工程．北京：冶金工业出版社，1993
29 张自杰主编．排水工程．北京：中国建筑工业出版社，2000
30 赵由才主编．生活垃圾资源化原理与技术．北京：化学工业出版社，2002
31 赵由才等．环境工程化学．北京：化学工业出版社，2003
32 左玉辉．环境学．北京：高等教育出版社，2002
33 EPA 600-R-03-037. Application, Performance, and Costs of Biotreatment Technologies for Contaminated Soils. U. S. Environmental Protection Agency, 2000
34 EPA 530-F-97-042. Innovative Uses of Compost Bioremediation and Pollution Prevention. U. S. Environmental Protection Agency, 1997
35 EPA 542-B-96-002. Completed North American Innovative Remediation Technology Demonstration Projects. U. S. Environmental Protection Agency, 1996
36 EPA, RCRA Treatment, Storage, and Disposal Facilities (40 CFR Parts 264/265, Subparts A-E), U. S. Environmental Protection Agency. 2001
37 EPA, Report on Emergency Incidents at Hazardous Waste Combustion Facilities and Other Treatment,

Storage, and Disposal Facilities (TSDFs), 1999
38 FuhrmannM, et al, Sulfur Polymer Solidication/Stabilization of elemental mercury waste. Waste Management, 2002, 22: 327～333
39 Office of Safety and Environmental Health Hazardous Materials Management, A Guide to the Generation, Storage and Disposal of Hazardous Waste at Auburn University. July, 1997
40 Office of Research and Development, Seminars on Bioremediation of Hazardous Waste Sites: Practical Approaches to Implementation. U. S. Environmental Protection Agency, EPA 625/K-96-001, 1996
41 Paul ABouis, et al. Hazardous Waste. CRC Press LLC, USA, 1999
42 Michael A, et al. An analysis of composting as an environmental remediation technology. EPA 530-R-98-008, 1998
43 Michael DLaGrega, et al, Hazardous Waste Management. McGRAW-Hill International Edition, 2001
44 Vincent CMaio. Overview of Mixed Waste Solidification and Stabilization Methods. CRC Press LLC, USA, 2001